

PATENT COOPERATION TREATY

From the INTERNATIONAL BUREAU

PCT

**NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

KANEDA, Nobuyuki
8th Floor, 16th Kowa Bldg.
9-20, Akasaka 1-chome
Minato-ku, Tokyo 107-0052
JAPON

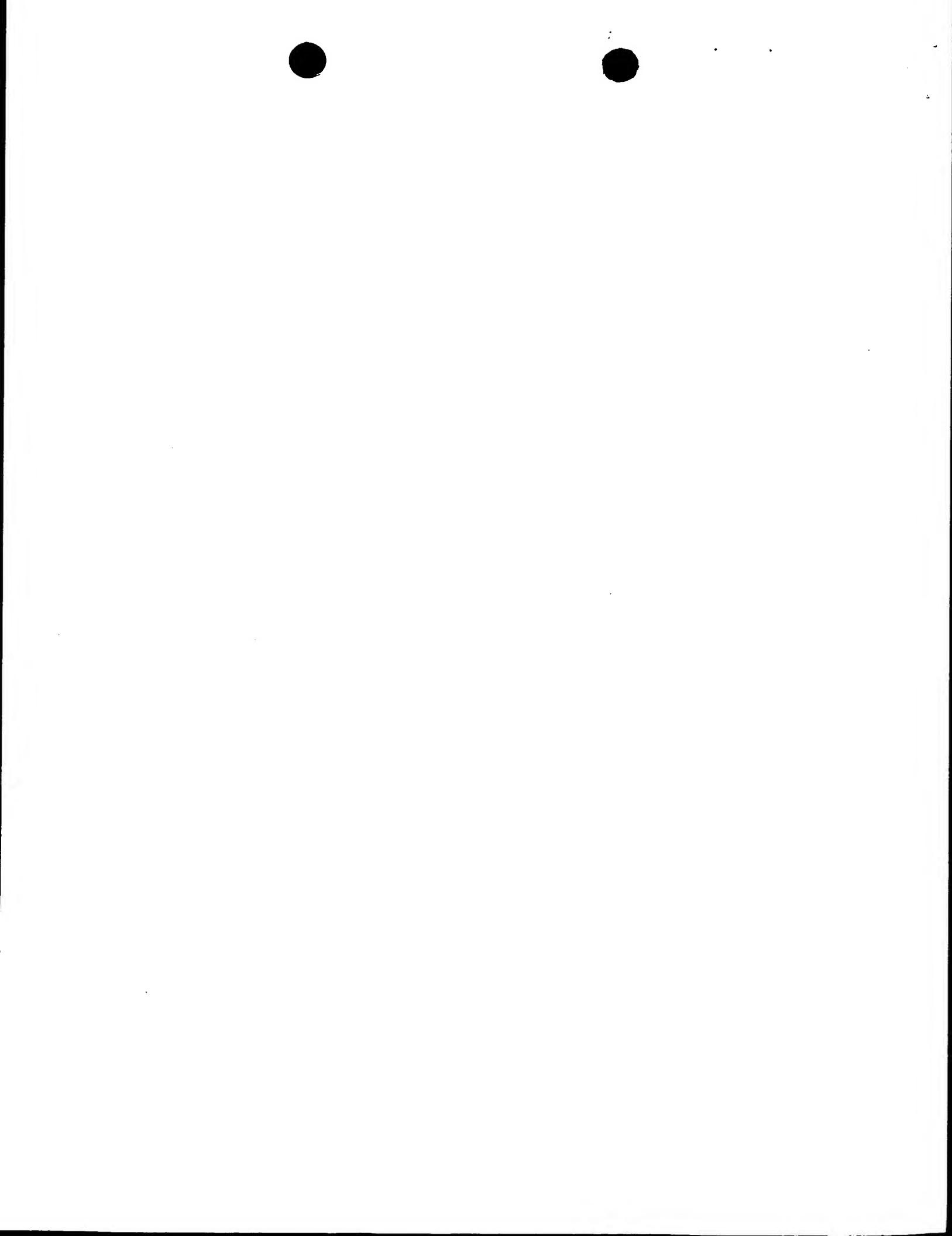


Date of mailing (day/month/year) 23 August 2001 (23.08.01)			
Applicant's or agent's file reference MCI01P144A	IMPORTANT NOTIFICATION		
International application No. PCT/JP01/04491	International filing date (day/month/year) 29 May 2001 (29.05.01)		
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 31 May 2000 (31.05.00)		
Applicant MITSUI CHEMICALS, INC. et al			

1. The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
2. This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
3. An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
4. The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, the attention of the applicant is directed to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
31 May 2000 (31.05.00)	2000-161348	JP	06 July 2001 (06.07.01)
07 Dec 2000 (07.12.00)	2000-372499	JP	06 July 2001 (06.07.01)

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Authorized officer Taieb AKREMI Telephone No. (41-22) 338.83.38
--	---



PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTICE INFORMING THE APPLICANT OF THE
COMMUNICATION OF THE INTERNATIONAL
APPLICATION TO THE DESIGNATED OFFICES

(PCT Rule 47.1(c), first sentence)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

KANEDA, Nobuyuki
8th Floor, 16th Kowa Bldg.
9-20, Akasaka 1-chome
Minato-ku, Tokyo 107-0052
JAPON



Date of mailing (day/month/year) 06 December 2001 (06.12.01)	
Applicant's or agent's file reference MCI01P144A	
International application No. PCT/JP01/04491	International filing date (day/month/year) 29 May 2001 (29.05.01)
Priority date (day/month/year) 31 May 2000 (31.05.00)	
Applicant MITSUI CHEMICALS, INC. et al	

IMPORTANT NOTICE

1. Notice is hereby given that the International Bureau has communicated, as provided in Article 20, the international application to the following designated Offices on the date indicated above as the date of mailing of this notice:
KR,US

In accordance with Rule 47.1(c), third sentence, those Offices will accept the present notice as conclusive evidence that the communication of the international application has duly taken place on the date of mailing indicated above and no copy of the international application is required to be furnished by the applicant to the designated Office(s).

2. The following designated Offices have waived the requirement for such a communication at this time:
CN,EP,SG

The communication will be made to those Offices only upon their request. Furthermore, those Offices do not require the applicant to furnish a copy of the international application (Rule 49.1(a-bis)).

3. Enclosed with this notice is a copy of the international application as published by the International Bureau on 06 December 2001 (06.12.01) under No. WO 01/92925

REMINDER REGARDING CHAPTER II (Article 31(2)(a) and Rule 54.2)

If the applicant wishes to postpone entry into the national phase until 30 months (or later in some Offices) from the priority date, a demand for international preliminary examination must be filed with the competent International Preliminary Examining Authority before the expiration of 19 months from the priority date.

It is the applicant's sole responsibility to monitor the 19-month time limit.

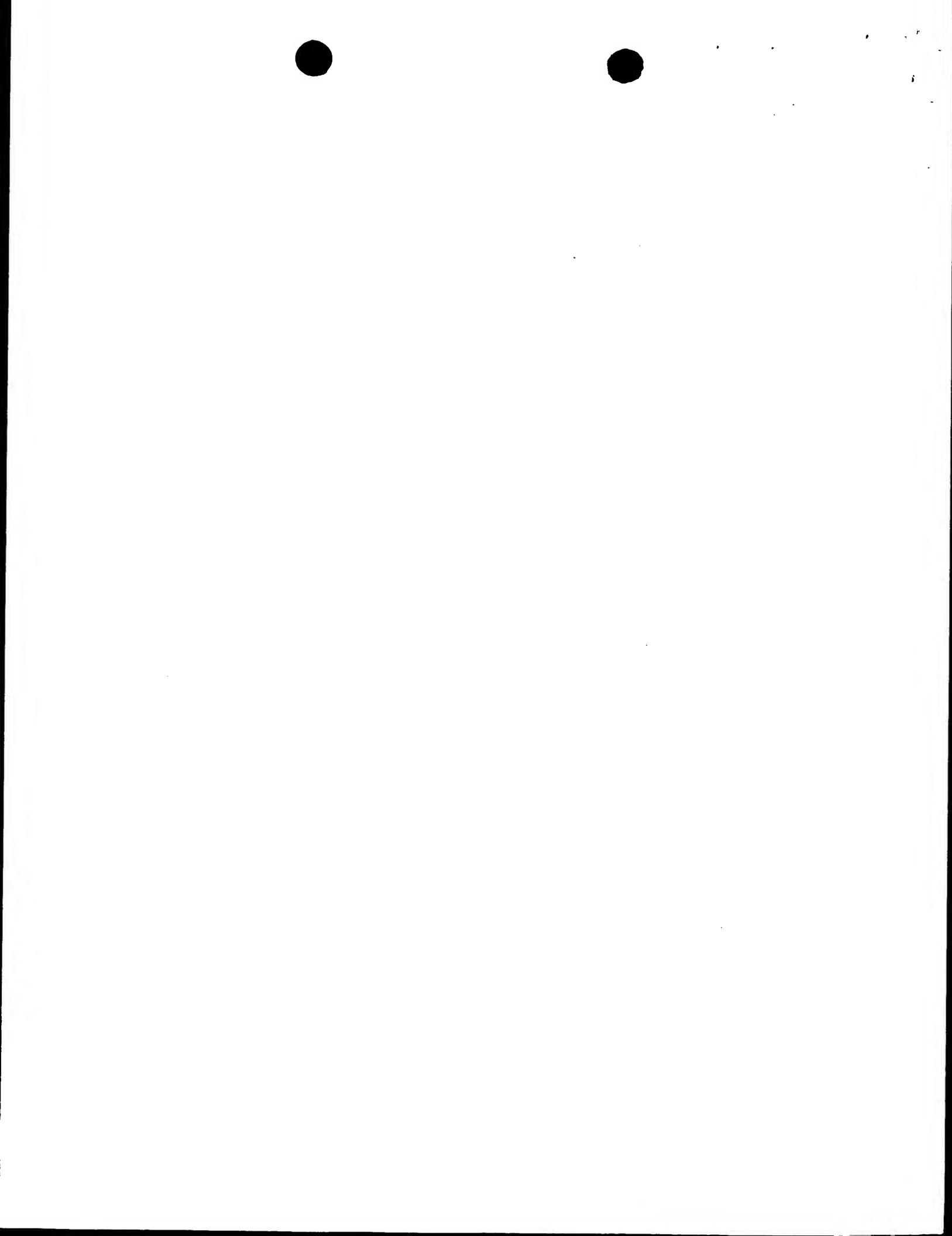
Note that only an applicant who is a national or resident of a PCT Contracting State which is bound by Chapter II has the right to file a demand for international preliminary examination (at present, all PCT Contracting States are bound by Chapter II).

REMINDER REGARDING ENTRY INTO THE NATIONAL PHASE (Article 22 or 39(1))

If the applicant wishes to proceed with the international application in the national phase, he must, within 20 months or 30 months, or later in some Offices, perform the acts referred to therein before each designated or elected Office.

For further important information on the time limits and acts to be performed for entering the national phase, see the Annex to Form PCT/IB/301 (Notification of Receipt of Record Copy) and the PCT Applicant's Guide, Volume II.

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland	Authorized officer J. Zahra
Facsimile No. (41-22) 740.14.35	Telephone No. (41-22) 338.91.11



(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2001年12月6日 (06.12.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/92925 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G02B 1/04, 6/00, C07C 321/24, 323/09, C07D 239/38, 263/58, 333/34, 277/74, 285/12, 277/36, 417/14, 409/14, 413/04, 333/408, 513/04, 251/16, 403/14, 307/64, 405/14, 495/04, 417/12, 409/12, 413/12, C08J 5/00 // (C07D 513/04, 285/04, 333/06) (C07D 495/04, 333/06), C08L 101/00
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/04491
- (22) 国際出願日: 2001年5月29日 (29.05.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2000-161348 2000年5月31日 (31.05.2000) JP
特願2000-372499 2000年12月7日 (07.12.2000) JP
- (71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 三井化学株式会社 (MITSUI CHEMICALS, INC.) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 藤山高広 (FUJIYAMA, Takahiro) [JP/JP]; 浜秀雄 (HAMA, Hideo) [JP/JP]; 大辻淳夫 (OTSUJI, Atsuo) [JP/JP]; 〒299-0265 千葉県袖ヶ浦市長浦580-32 三井化学株式会社内 Chiba (JP); 詫摩啓輔 (TAKUMA, Keisuke) [JP/JP]; 〒100-6070 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号 三井化学株式会社内 Tokyo (JP).
- (74) 代理人: 金田暢之, 外 (KANEDA, Nobuyuki et al.); 〒107-0052 東京都港区赤坂1丁目9番20号 第16興和ビル8階 Tokyo (JP).

[統葉有]

(54) Title: OPTICAL MATERIAL AND OPTICAL PART EACH CONTAINING AROMATIC SULFIDE COMPOUND AND AROMATIC SULFIDE COMPOUND

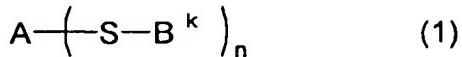
(54) 発明の名称: 芳香族スルフィド化合物を用いた光学材料及び光学部品ならびに芳香族スルフィド化合物

$A-\left(-S-B^k\right)_n \quad (1)$

(57) Abstract: An optical material having improved heat resistance, in particular, a GI type POF containing a dopant. It contains at least one aromatic sulfide compound represented by the general formula (1): (1) wherein n is an integer of 2 to 12; k is an integer of 1 to n; A represents an optionally substituted, carbocyclic or heterocyclic aromatic ring having a valence of n; and B¹ to Bⁿ each independently represents an optionally substituted, carbocyclic or heterocyclic aromatic ring.

(57) 要約:

耐熱性の改善された光学材料、特にドーパントタイプのG I型POFを提供するもので、一般式(1)で表される芳香族スルフィド化合物を少なくとも1種含有してなる光学材料。



[式中、nは2~12の整数を表し、kは1~nの整数を表す。]

Aは、置換基を有していても良い、n価の炭素環式芳香族環または複素環式芳香族環を表し、

B¹~Bⁿは、それぞれ独立に、置換基を有していても良い、炭素環式芳香族基または複素環式芳香族基を表す。]



(81) 指定国(国内): CN, KR, SG, US.

(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:
— 国際調査報告書

明細書

芳香族スルフィド化合物を用いた光学材料及び光学部品
ならびに芳香族スルフィド化合物

技術分野

本発明は、芳香族スルフィド化合物を用いた光学材料及び光学部品ならびに芳香族スルフィド化合物に関し、特にポリマー光ファイバーに関する。

背景技術

光学材料は以前はガラスであったが、近年透明性ポリマー材料が普及し始めている。特に、光学レンズ、光ディスク、光ファイバー、ロッドレンズ、光導波路、光スイッチ、光ピックアップレンズ等の分野で用いられている。光学用ポリマー材料は、透明化、高屈折率化、低分散化、低複屈折率化、高耐熱化などと高機能化を追及し、進化してきた。その中でもポリマー光ファイバー（P O F）は、L A N (local area network)、I S D N (integrated service digital network) 等の次世代通信網構想において、重要性が増大している。

P O Fはコア部ならびにクラッド部が共にポリマーから構成されており、石英光ファイバーに比べて加工や取り扱いが容易で、材料が低コストであることから、伝送損失が実質的に問題にされない程度に短距離の光伝送路として多用されている。

階段状に屈折率分布が変化するステップインデックス型（S I型）のP O Fが50m程度の短距離伝送用として既に実用化されているが、伝送容量が少ないために光通信用途には適していない。それに対して、半径方向に屈折率分布が変化するグレイティッドインデックス型（G I型）のP O FはS I型に比べて伝送容量が大きいので光通信用途に適しており、この屈折率分布が滑らかになるほどファイバーの伝送容量が大きくなる。

G I型P O Fの作製方法としては二つのタイプがある。一つは、例えばW O 93 /08488号に開示されているようなドーパントタイプで、マトリックス用のポリマーに、当該ポリマーに対して反応性を有しない低分子化合物を添加し、この低分

子化合物の拡散により濃度勾配を形成させることで屈折率分布を得る。他方は、例えば、特開平5-173025号や特開平5-173026号に開示されている共重合タイプで、二種類のモノマーを共重合させる際に、両モノマーの反応性比の相違を利用して濃度勾配を形成させることで屈折率分布を得る。

共重合タイプの場合には、共重合組成の違いによるミクロな不均一構造の発生を避けがたく、これに起因する透明性の問題が生じやすい。そのため、現状で可能な伝送距離は50m程度に留まり、家庭内 LANなどで要求される伝送距離を十分に満足させることができない。一方、ドーパントタイプの場合には、ドーパントの大きさが数Åオーダーであるので波長に対して極めて透明性は高いが、耐熱性に問題がある。ある温度よりも高温雰囲気下で使用すると、ドーパントの分布に変動しやすくなり、そのため屈折率分布が変化し易く屈折率分布の耐熱安定性に劣るという問題点を有する。

その原因是、ドーパントによる可塑効果によりコア材料のガラス転移点が低下するためである。従来のPOFに用いられているPMMAのガラス転移点は105°C前後であるが、ドーパントを添加するとガラス転移点が室温付近まで低下してしまう。例えば安息香酸ベンジル、フタル酸ベンジルn-ブチル、サリチル酸ベンジル、プロモベンゼン、ベンジルフェニルエーテル、フタル酸ジフェニル、ジフェニルメタン、ジフェニルエーテル、ジフェニル、ジフェニルスルフィド、フェニルベンゾエート、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレシルなどがG I型 POFのドーパントとして知られている。これらの中でも、ジフェニルスルフィドが可塑効果と高屈折率化を両立するドーパントとして特開平11-142657に開示されている。しかしながら、このドーパントを用いても耐熱性を十分に満足させることが出来なかった。

発明の開示

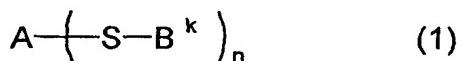
本発明は上記の状況を背景になされたものであり、光学材料に有用な芳香族スルフィド化合物を提供することを目的としている。さらに詳しくは、耐熱性の改善されたドーパントタイプのG I型 POFを提供するしようとするものである。

本発明者らは、前記した問題点を解決するために鋭意し、特定構造を有する芳

香族スルフィド化合物を光学材料のドーパントとして用いることにより、コア材料のガラス転移点が低下することを抑制することができ、耐熱性が改善され、ある温度よりも高温雰囲気下で使用し得ることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明は、

[1] 一般式(1)で表される芳香族スルフィド化合物を少なくとも1種含有してなる光学材料であり、また、



[式中、nは2～12の整数を表し、kは1～nの整数を表す。]

Aは、置換基を有していても良い、n価の炭素環式芳香族環または複素環式芳香族環を表し、

B¹～Bⁿは、それぞれ独立に、置換基を有していても良い、炭素環式芳香族基または複素環式芳香族基を表す。]

[2] 一般式(1)において、nが2～4の整数であり、かつAは置換基を有していても良い複素環式芳香族環である[1]記載の光学材料であり、また、

[3] 一般式(1)において、B¹～Bⁿが、それぞれ独立に、置換基を有していても良いフェニル基、置換基を有していても良いピリミジル基、置換基を有していても良いナフチル基、置換基を有していても良いチエニル基、置換基を有していても良いベンゾチアゾリル基、置換基を有していても良いベンゾオキサゾリル基、置換基を有していても良いチアシアゾリル基、置換基を有していても良いチアゾリル基のいずれかである[2]記載の光学材料であり、また、

[4] 一般式(1)において、Aは置換基を有していても良いチオフェン環、置換基を有していても良いチオフェン-1,1-ジオキシド環、置換基を有していても良いチオフェンチアジアゾール基、置換基を有していても良いチエノ[3,2-b]チオフェン環、置換基を有していても良いトリアジン環、置換基を有していても良いピリミジン環のいずれかから選ばれる2価の複素環式芳香族環である[2]記載の光学材料であり、また、

[5] 一般式(1)において、B¹～Bⁿが、それぞれ独立に、置換基を有していても良いフェニル基、置換基を有していても良いピリミジル基、置換基を有して

いても良いナフチル基、置換基を有していても良いチエニル基、置換基を有していても良いベンゾチアゾリル基、置換基を有していても良いベンゾオキサゾリル基、置換基を有していても良いチアジアゾリル基、置換基を有していても良いチアゾリル基のいずれかである[4]記載の光学材料であり、また、

[6] 一般式(1)において、Aが置換基を有していても良いチオフェン環、置換基を有していても良いトリアジン環、置換基を有していても良いピリミジン基のいずれかから選ばれる3価の複素環式芳香族環である[2]記載の光学材料であり、また、

[7] 一般式(1)において、B¹～Bⁿが、それぞれ独立に、置換基を有していても良いフェニル基、置換基を有していても良いピリミジル基、置換基を有していても良いナフチル基、置換基を有していても良いチエニル基、置換基を有していても良いベンゾチアゾリル基、置換基を有していても良いベンゾオキサゾリル基、置換基を有していても良いチアジアゾリル基、置換基を有していても良いチアゾリル基のいずれかである[6]記載の光学材料であり、また、

[8] 一般式(1)において、Aは置換基を有していても良いチオフェン環、置換基を有していても良いチエノ[3, 2-b]チオフェン環のいずれかから選ばれる4価の複素環式芳香族環である[2]記載の光学材料であり、また、

[9] 一般式(1)において、B¹～Bⁿが、それぞれ独立に、置換基を有していても良いフェニル基、置換基を有していても良いピリミジル基、置換基を有していても良いナフチル基、置換基を有していても良いチエニル基、置換基を有置いても良いベンゾチアゾリル基、置換基を有置いても良いベンゾオキサゾリル基、置換基を有置いても良いチアジアゾリル基、置換基を有置いても良いチアゾリル基のいずれかである[8]記載の光学材料であり、また、

[10] 一般式(1)において、nが2～6の整数であり、かつAが置換基を有していても良い炭素環式芳香族環である[1]記載の光学材料であり、また、

[11] 一般式(1)において、B¹～Bⁿが、それぞれ独立に、置換基を有置いても良いフェニル基、置換基を有置いても良いピリミジル基、置換基を有置いても良いナフチル基、置換基を有置いても良いチエニル基、置換基を有置いても良いベンゾチアゾリル基、置換基を有置いても良いベンゾオキサゾリ

ル基、置換基を有していても良いチアジアゾリル基、置換基を有していても良いチアゾリル基のいずれかである[10]記載の光学材料であり、また、

[12] 一般式(1)において、Aが置換基を有していても良いベンゼン環、置換基を有していても良いナフタレン環、置換基を有していても良いフルオレン環、置換基を有していても良いビフェニル環のいずれかから選ばれる2価の炭素環式芳香族環である[10]記載の光学材料であり、また、

[13] 一般式(1)において、B¹～Bⁿが、それぞれ独立に、置換基を有していても良いフェニル基、置換基を有していても良いピリミジル基、置換基を有していても良いナフチル基、置換基を有していても良いチエニル基、置換基を有していても良いベンゾチアゾリル基、置換基を有していても良いベンゾオキサゾリル基、置換基を有していても良いチアジアゾリル基、置換基を有していても良いチアゾリル基のいずれかである[12]記載の光学材料であり、また、

[14] 一般式(1)において、Aが置換基を有していても良いベンゼン環、置換基を有していても良いフルオレン環のいずれかから選ばれる3価の炭素環式芳香族環である[10]記載の光学材料であり、また、

[15] 一般式(1)において、B¹～Bⁿが、それぞれ独立に、置換基を有していても良いフェニル基、置換基を有していても良いピリミジル基、置換基を有していても良いナフチル基、置換基を有していても良いチエニル基、置換基を有していても良いベンゾチアゾリル基、置換基を有していても良いベンゾオキサゾリル基、置換基を有していても良いチアジアゾリル基、置換基を有していても良いチアゾリル基のいずれかである[14]記載の光学材料であり、また、

[16] 一般式(1)において、Aが置換基を有していても良いベンゼン環、置換基を有していても良いビフェニル環のいずれかから選ばれる4価の炭素環式芳香族環である[10]記載の光学材料であり、また、

[17] 一般式(1)において、B¹～Bⁿが、それぞれ独立に、置換基を有していても良いフェニル基、置換基を有していても良いピリミジル基、置換基を有していても良いナフチル基、置換基を有していても良いチエニル基、置換基を有していても良いベンゾチアゾリル基、置換基を有していても良いベンゾオキサゾリル基、置換基を有していても良いチアジアゾリル基、置換基を有していても良い

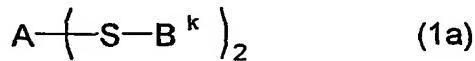
チアゾリル基のいずれかである[16]記載の光学材料であり、また、

[18] 光学材料がポリマー光ファイバー材料である[1]～[17]記載の光学材料であり、また、

[19] 光学材料がポリマー光ファイバーである[1]～[17]記載の光学材料であり、また、

[20] ポリマー光ファイバーがG I型ポリマー光ファイバーである[1]～[17]記載の光学材料であり、また、

[21] 一般式(1a)で表される芳香族スルフィド化合物であり、また、

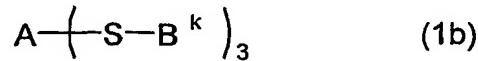


[式中、 kは1～2の整数を表す。]

Aは、置換されていても良いベンゼン環、置換されていても良いナフタレン環、置換されていても良いフルオレン環、置換基を有していて良いビフェニル環、置換されていても良いチオフェン環、置換されていても良いチオフェン-1,1-ジオキシド環、置換されていても良いチオフェンチアジアゾール環、置換基を有していても良いチエノ[3, 2-b]チオフェン環、置換基を有していても良いトリアジン環、置換基を有していても良いピリミジン環から選ばれる2価の炭素環式芳香族環または複素環式芳香族環を表し、

B¹、B²は、それぞれ独立に、置換されていても良いフェニル基、置換されていても良いピリミジル基、置換されていても良いナフチル基、置換されていても良いチエニル基、置換されていても良いベンゾチアゾリル基、置換されていても良いベンゾオキサゾリル基、置換されていても良いチアジアゾリル基、置換されていても良いチアゾリル基から選ばれる炭素環式芳香族基または複素環式芳香族基を表す。]

[22] 一般式(1b)で表される芳香族スルフィド化合物であり、また、



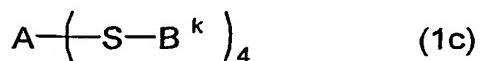
[式中、 kは1～3の整数を表す。]

Aは、置換されていても良いベンゼン環、置換されていても良いフルオレン環、

置換されていても良いチオフェン環、置換されていても良いトリアジン環、置換されていても良いピリミジン環から選ばれる3価の炭素環式芳香族環または複素環式芳香族環を表し、

B¹、B²、B³は、それぞれ独立に、置換されていても良いフェニル基、置換されていても良いピリミジル基、置換されていても良いナフチル基、置換されていても良いチエニル基、置換されていても良いベンゾチアゾリル基、置換されていても良いベンゾオキサゾリル基、置換されていても良いチアジアゾリル基、置換されていても良いチアゾリル基から選ばれる炭素環式芳香族基または複素環式芳香族基を表す。]

[23] 一般式(1c)で表される芳香族スルフィド化合物である。



[式中、 kは1～4の整数を表す。

Aは、置換されていても良いベンゼン環、置換されていても良いビフェニル環、置換されていても良いチオフェン環、置換されていても良いチエノ[3, 2-b]チオフェン環から選ばれる炭素環式芳香族環または複素環式芳香族環を表し、

B¹、B²、B³、B⁴は、それぞれ独立に、置換されていても良いフェニル基、置換されていても良いピリミジル基、置換されていても良いナフチル基、置換されていても良いチエニル基、置換されていても良いベンゾチアゾリル基、置換されていても良いベンゾオキサゾリル基、置換されていても良いチアジアゾリル基、置換されていても良いチアゾリル基から選ばれる炭素環式芳香族基または複素環式芳香族基を表す。]

図面の簡単な説明

図1は、実施例8及び比較例1で測定したドーパント濃度の変化によるスピニコート膜の屈折率の変化を示すグラフである。

図2は、実施例15及び比較例2で測定したガラス転移温度と屈折率との関係を示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

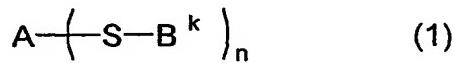
以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の光学材料は、

- (a) 透明性ポリマー
- (b) 芳香族スルフィド化合物

が含有されていることを特徴とする。

本発明の光学材料は、一般式(1)で表される芳香族スルフィド化合物を少なくとも1種含有してなることを特徴とする。



式中、nは2～12の整数を表し、kは1～nの整数を表す。

Aは、置換基を有していても良い、n価の炭素環式芳香族環または複素環式芳香族環を表し、

B¹～Bⁿは、それぞれ独立に、置換基を有していても良い、炭素環式芳香族基または複素環式芳香族基を表す。

まず、中心骨格を形成する一般式(1)のAについて説明する。

複素環式芳香族環は、2種またはそれ以上の元素の原子から芳香族環が構成されている。2種以上の元素の原子としては炭素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子、窒素原子などが挙げられる。好ましくは2～5種の元素の原子で構成されており、より好ましくは2～4種の元素の原子で構成されている。なお、炭素原子以外の原子をヘテロ原子と記載する。

複素環式芳香族環は、五員環あるいは六員環から構成される。好ましくは単環又は2～4個の芳香族環が縮合して構成されており、より好ましくは単環又は2～3個の芳香族環が縮合して構成されている。

複素環式芳香族環に含有される炭素数は、好ましくは4～14個であり、より好ましくは4～11個である。

さらに好ましい複素環式芳香族環の具体的例示として記載する。

まず、一般式(2)に示すヘテロ原子1個を含む五員環が挙げられる。一般式(2)において、Z=Oのフラン環であり、Z=Sのチオフェン環であり、Z=

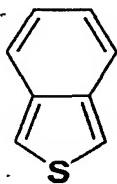
NHのピロール環が挙げられる。これらの中で好ましくはチオフェン環、フラン環であり、より好ましくはチオフェン環である。



また、一般式(2)にベンゼン環が縮合した一般式(3)が挙げられる。一般式(3)において、Z=NHのインドール環であり、Z=Oのベンゾフラン環であり、Z=Sのベンゾチオフェン環が挙げられる。



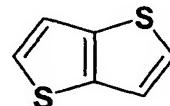
また、一般式(2)のZ=Sのチオフェン環に芳香環が縮合した式(4a)～(4f)が挙げられる。これらの中で好ましくは、イソチアナフテン環、チエノチアジアゾール環、チエノ[3, 2-b]チオフェン環であり、より好ましくはチエノチアジアゾール環、チエノ[3, 2-b]チオフェン環である。



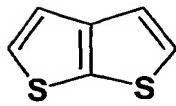
(4a)



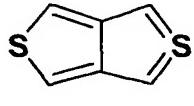
(4b)



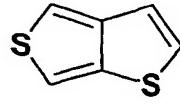
(4c)



(4d)



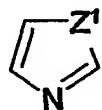
(4e)



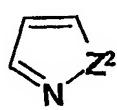
(4f)

次に、一般式(5a)又は(5b)に示すヘテロ原子2個を含む五員環が挙げられる。一般式(5a)において、Z¹=Oのオキサゾール環であり、Z¹=Sのチアゾール環であり、Z¹=NHのイミダゾール環が挙げられる。また、一般式(5b)において、Z²=Oのイソオキサゾール環であり、Z²=Sのイソチアゾール

環であり、 $Z^2=NH$ のピラゾール環が挙げられる。これらの中で好ましくはオキサゾール環、チアゾール環であり、より好ましくはチアゾール環である。

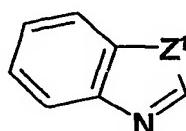


(5a)

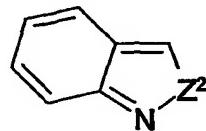


(5b)

また、一般式(5a)又は(5b)の五員環にベンゼン環が縮合した一般式(6a)又は(6b)が挙げられる。一般式(6a)において、 $Z^1=O$ のベンゾオキサゾール環であり、 $Z^1=S$ のベンゾチアゾール環であり、 $Z^1=NH$ のベンゾチアゾール環が挙げられる。また、一般式(6b)において、 $Z^2=O$ のベンゾイソオキサゾール環であり、 $Z^2=S$ のベンゾイソチアゾール環であり、 $Z^2=NH$ のベンゾピラゾール環が挙げられる。



(6a)



(6b)

ヘテロ原子3個以上含む五員環として、n-トリアゾール環、s-トリアゾール環、1,2,4-オキサジアゾール環、1,3,5-オキサジアゾール環、1,2,5-オキサジアゾール環、1,2,4-チアジアゾール環、1,3,5-チアジアゾール環、1,2,5-チアジアゾール環、テトラゾール環が挙げられる。これらの中で好ましいのは、1,3,5-オキサジアゾール環、1,3,5-チアジアゾール環であり、より好ましいのは1,3,5-チアジアゾール環である。

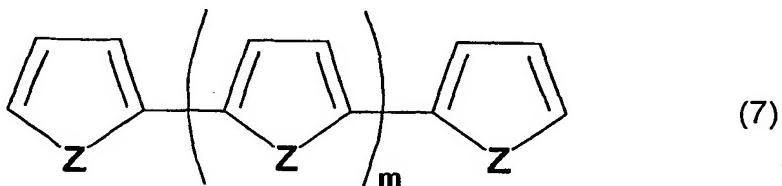
ヘテロ原子1個含有する六員環として、ピリジン環が挙げられる。さらに、ピリジン環にベンゼン環が縮合したキノリン環、イソキノリン環を挙げられる。

次に、ヘテロ原子2個含有する六員環として、ピリダジン環、ピリミジン環、ピラジン環が挙げられる。また、これらの六員環にベンゼン環が縮合したベンゾ[d]ピリダジン環、ベンゾ[c]ピリダジン環、キナゾリン環、キノキサリン環が挙げられる。

さらに、ヘテロ原子3個含有する六員環として、トリアジン環が挙げられる。

また、一般式(1)におけるAは多環系であっても良い。具体的には、一般式(7)に示すような、複数の環系が単結合1本ずつで一次元的に連結された多環系である。

ここで、Zは酸素原子または硫黄原子を表す。また、mは0~2の整数を表す。これらの中で好ましくは、Zが硫黄原子である。また、mの好ましい範囲は0または1であり、より好ましい範囲は0である。

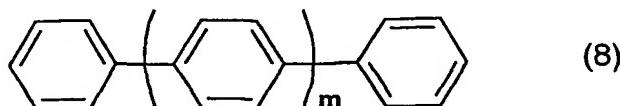


一般式(1)におけるAの炭素環式芳香族環は、芳香族環を構成する原子が全て炭素原子である環式化合物である。炭素環式芳香族環は、五員環あるいは六員環から構成される。好ましくは单環又は2~5個の芳香族環が縮合して構成されており、より好ましくは单環又は2~4個の芳香族環が縮合して構成されている。

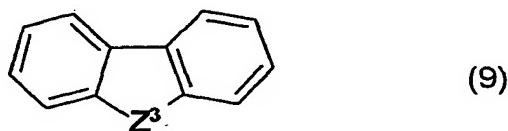
炭素環式芳香族環に含有される炭素数は、好ましくは6~22個であり、より好ましくは6~18個である。

このような炭素環式芳香族環の具体的例示として、縮合多環式芳香族環が挙げられる。ペントレン環、フェナレン環、トリフェニレン環、ペリレン環、インデン環、アズレン環、フェナントレン環、ピレン環、ビセン環などが挙げられる。その中でもアセン形芳香族環が好ましい。具体的な例示としては、ベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環、ナフタセン環、ペントセン環などが挙げられる。これらの中でより好ましくはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環であり、さらに好ましくはベンゼン環、ナフタレン環である。

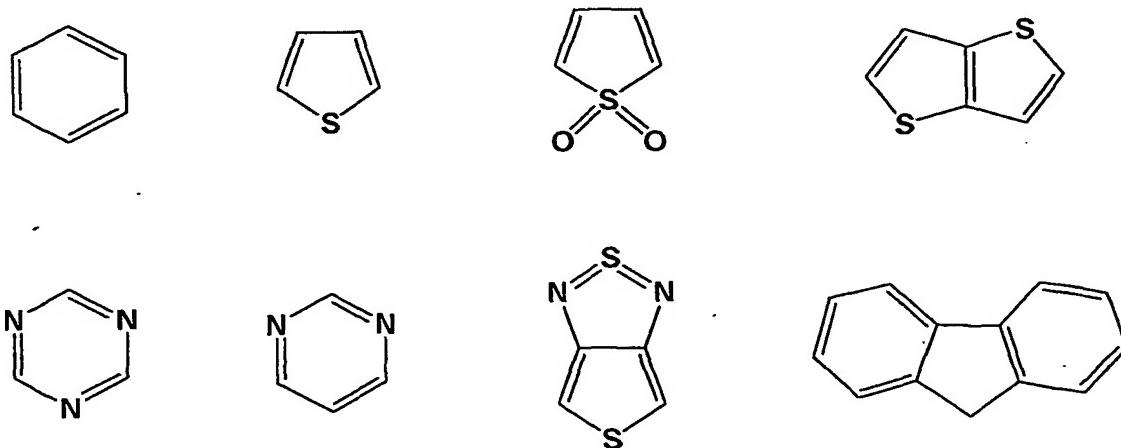
次に、一般式(1)におけるAは多環系であっても良い。具体的には、一般式(8)に示すような、複数の環系が単結合1本ずつで一次元的に連結された多環系である。ここで、mは0~2の整数である。また、mの好ましい範囲は0または1であり、より好ましい範囲は0である。



さらに、一般式（1）におけるAは一般式（9）で示すような構造であっても良い。具体的例示としては、 $Z^3=NH$ のカルバゾール環、 $Z^3=O$ のジベンゾフラン環、 $Z^3=S$ のジベンゾチオフェン環、 $Z^3=CH_2$ のフルオレン環、 $Z^3=CO$ のフルオレノン環、 $Z^3=SO_2$ のジベンゾチオフェンスルfonyl環が挙げられる。これらの中で、好ましくはジベンゾチオフェン環、フルオレン環、フルオレノン環、ジベンゾチオフェンスルfonyl環であり、より好ましくはジベンゾチオフェン環、フルオレン環、フルオレノン環である。



Aで示される炭素環式芳香族環または複素環式芳香族環として好ましい構造は、下記の構造式である。



一般式（1）におけるAで示される複素環式芳香族環または炭素環式芳香族環は置換基を有していても良い。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などが挙げられる。

アルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基の直鎖状のものと、イソプロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基の分岐状のものが好ましい。

アルコキシ基としては、炭素数1～3のアルコキシ基が好ましい。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基が好ましい。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。好ましくは、フッ素原子、塩素原子である。

これらの置換基は、融点やポリマーへの相溶性等を考慮して決められる。ポリマーへの相溶性が悪い場合には、嵩高いセーブチル基等を導入するのが効果的である。

次に、一般式(1)のB¹～Bⁿについて説明する。B¹～Bⁿは、それぞれ独立に、置換基を有していても良い、炭素環式芳香族基または複素環式芳香族基を表す。

複素環式芳香族基は、2種またはそれ以上の元素の原子から芳香族環が構成されている。2種以上の元素の原子としては炭素原子、酸素原子、リン原子、硫黄原子、窒素原子などが挙げられる。好ましくは2～5種の元素の原子で構成されており、より好ましくは2～4種の元素の原子で構成されている。なお、炭素原子以外の原子をヘテロ原子と記載する。

複素環式芳香族基は、五員環あるいは六員環から構成される。好ましくは1～4個の芳香族環が縮合して構成されており、より好ましくは1～3個の芳香族環が縮合して構成されている。

複素環式芳香族基に含有される炭素数は、好ましくは4～14個であり、より好ましくは4～11個である。

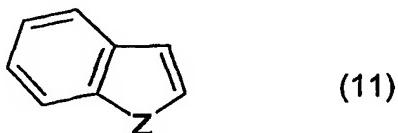
このような複素環式芳香族基の具体的例示としては、まず、一般式(10)に示すヘテロ原子1個を含む五員環を挙げられる。一般式(10)において、Z=Oのフリル基であり、Z=Sのチエニル基であり、Z=NHのピロリル基が挙げられる。これらの中で好ましくはチエニル基、フリル基であり、より好ましくはチエニル基である。



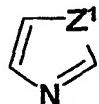
(10)

また、一般式(10)にベンゼン環が縮合した一般式(11)が挙げられる。

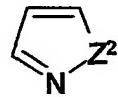
一般式(11)において、 $Z = NH$ のインドリル基であり、 $Z = O$ のベンゾフリル基であり、 $Z = S$ のベンゾチエニル基が挙げられる。これらの中で好ましくはベンゾチエニル基、ベンゾフリル基であり、より好ましくはベンゾチエニル基である。



次に、一般式(12a)又は(12b)に示すヘテロ原子2個を含む五員環が挙げられる。一般式(12a)において、 $Z^1 = O$ のオキサゾリル基であり、 $Z^1 = S$ のチアゾリル基であり、 $Z^1 = NH$ のイミダゾリル基が挙げられる。また、一般式(12b)において、 $Z^2 = O$ のイソオキサゾリル基であり、 $Z^2 = S$ のイソチアゾリル基であり、 $Z^2 = NH$ のピラゾリル基が挙げられる。これらの中で好ましくはオキサゾリル基、チアゾリル基であり、より好ましくはチアゾリル基である。

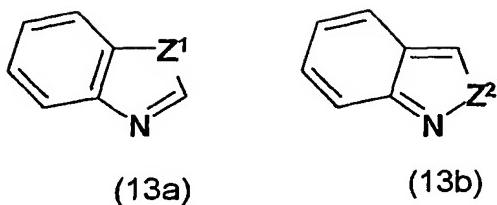


(12a)



(12b)

また、一般式(12a)又は(12b)に示す五員環にベンゼン環が縮合した一般式(13a)又は(13b)が挙げられる。一般式(13a)において、 $Z^1 = O$ のベンゾオキサゾリル基であり、 $Z^1 = S$ のベンゾチアゾリル基であり、 $Z^1 = NH$ のベンゾイミダゾリル基が挙げられる。また、一般式(13b)において、 $Z^2 = O$ のベンゾイソオキサゾリル基であり、 $Z^2 = S$ のベンゾイソチアゾリル基であり、 $Z^2 = NH$ のベンゾピラゾリル基が挙げられる。これらの中で好ましくはベンゾオキサゾリル基、ベンゾチアゾリル基であり、より好ましくはベンゾチアゾリル基である。



ヘテロ原子3個以上含有する五員環として、n-トリアジル基、s-トリアジル基、1,2,4-オキサジアゾリル基、1,3,5-オキサジアゾリル基、1,2,5-オキサジアゾリル基、1,2,4-チアジアゾリル基、1,3,5-チアジアゾリル基、1,2,5-チアジアゾリル基、テトラゾリル基が挙げられる。これらの中で好ましいのは、1,3,5-オキサジアゾリル基、1,3,5-チアジアゾリル基であり、より好ましいのは1,3,5-チアジアゾリル基である。

ヘテロ原子1個含有する六員環として、ピリジル基が挙げられる。また、ピリジル基にベンゼン環が縮合したキノリル基、イソキノリル基が挙げられる。好ましいのはピリジル基である。

次に、ヘテロ原子2個含有する六員環として、ピリダジル基、ピリミジル基、ピラジル基が挙げられる。また、これらの六員環にベンゼン環が縮合したベンゾ[d]ピリダジル基、ベンゾ[c]ピリダジル基、キナゾリル基、キノキサリニル基が挙げられる。

さらに、ヘテロ原子3個含有する六員環として、トリアジル基が挙げられる。

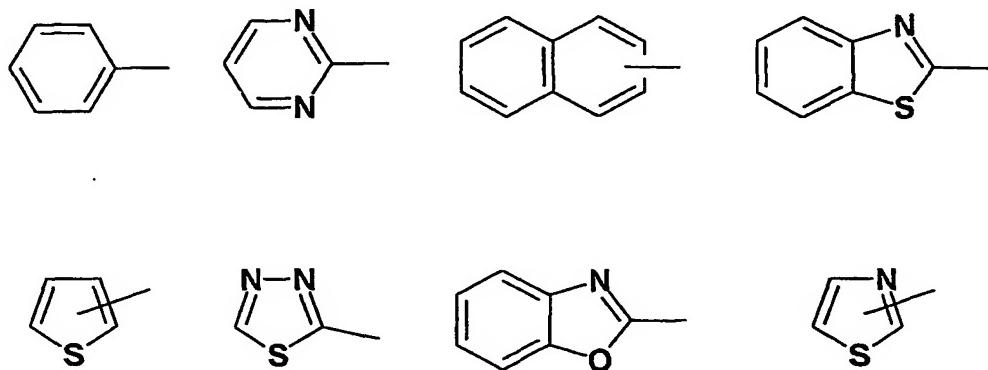
一般式(1)におけるB¹～Bⁿの炭素環式芳香族基は、芳香族環を構成する原子が全て炭素原子である環式化合物基である。炭素環式芳香族基は、五員環あるいは六員環から構成される。好ましくは単環又は2～5個の芳香族環が縮合して構成されており、より好ましくは単環又は2～4個の芳香族環が縮合して構成されている。

炭素環式芳香族基に含有される炭素数は、好ましくは6～22個であり、より好ましくは6～18個である。

このような炭素環式芳香族基の具体的例示として、縮合多環式芳香族基が挙げられる。ペンタレニル基、フェナレニル基、トリフェニレニル基、ペリレニル基、インデニル基、アズレニル基、フェナントリル基、ビレニル基、ピセニル基などが挙げられる。その中でもアセン形芳香族基が好ましい。具体的な例示としては、

フェニル基、ナフチル基、アントリル基、ナフタセニル基、ペンタセニル基などが挙げられる。これらの中で好ましくはフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基であり、より好ましくは、フェニル基、ナフチル基である。

一般式（1）におけるB¹～Bⁿの好ましい構造は、下記の構造式である。



一般式（1）においてB¹～Bⁿは、全て同じであっても良いし、全て異なっていても良い。

B¹～Bⁿで示される炭素環式芳香族基または複素環式芳香族基は置換されていても良い。置換基としては、アルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子などを挙げることができる。

アルキル基としては、炭素数1～4のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基の直鎖状のものと、イソプロピル基、s-ブチル基、t-ブチル基の分岐状のものが好ましく、特に好ましくはメチル基、エチル基、n-ブチル基、t-ブチル基である。

アルコキシ基としては、炭素数1～3のアルコキシ基が好ましい。具体的には、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、イソプロポキシ基が好ましく、メトキシ基は特に好ましい。

ハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。好ましくは、フッ素原子、塩素原子、特に好ましくはフッ素原子である。

これらの置換基は、融点やポリマーへの相溶性等を考慮して決められる。ポリマーへの相溶性が悪い場合には、嵩高いt-ブチル基等を導入するのが効果的である。また、直鎖状アルキル基においては、非対称の位置、例えばフェニル基にメチル基を導入する場合にはパラ位よりもメタ位の方が好ましい。

一般式(1)においてnは2~12の整数を表す。nはAの分子構造により決まるもので、特に限定されるものではない。Aが複素環式芳香族環である場合には、nの好ましい範囲は2~6であり、より好ましい範囲は2~4である。また、Aが炭素環式芳香族環である場合には、nの好ましい範囲は2~10であり、より好ましい範囲は2~6である。

一般式(1)においてkは1~nの整数を表す。置換位置は、できるだけ分子の対称性が高くなるように導入するのが好ましい。具体的には、n=3の場合に、ベンゼン環の1, 2, 4一位よりも1, 3, 5一位に置換基を導入することが好ましい。

本発明にかかる芳香族スルフィド化合物を用いた光学材料は、レンズや光学フィルターなどの材料、あるいは低屈折率な材料と組み合わせて積層フィルムとすることにより、反射防止膜として利用することもできる。また、一般カメラ用レンズ、ビデオカメラ用レンズ、レーザーピックアップレンズ、レーザプリンター用fθレンズ、フレネルレンズ、液晶プロジェクター用レンズ、眼鏡用レンズ等のレンズ、プロジェクター用スクリーン、光ファイバー、光導波路、プリズム等の光学部品などへの適用が挙げられる。これらの中でもPOFの材料として好適に用いることができる。

このような光学部品において、透明性ポリマーとドーパントが均一に分散されている場合と分布を持つ場合に分けられる。屈折率分布を持つ場合にはGI型POFと複写機に使用されているアレイレンズへの適用が好ましい。

本発明の光学材料の製造方法としては、射出成形法、圧縮成形法、マイクロモールド法、フローティングモールド法、ローリンクス法、注型法等の公知の成形法を利用することができる。注型法においては、部分的に重合を進めた後、型に注入し、最終的な重合を行って、成形品を得ると同時に本発明に係わる光学材料を製造してもよい。また、成型用サンプルは、射出成形法の場合には熱可塑性樹脂にドーパントを配合して均一になるまで攪拌することにより得ることができ、注入法の場合には例えばUV硬化性モノマーにドーパントを添加して均一になるまで攪拌することにより得ることができる。

さらに、上記のような成形法により得られた成形品表面に、MgF₂、SiO₂

などの無機化合物を真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などによってコーティングすること、また、成形品表面にシランカップリング剤などの有機シリコン化合物、ビニルモノマー、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、フッ素系樹脂、シリコーン樹脂などをハードコートすることなどによって、耐湿性、光学特性、耐薬品性、耐磨耗性、疊り止めなどを向上させることができる。

以下、G I型 POFの材料として本発明の芳香族スルフィド化合物を用いる場合についてより詳細に説明する。

かかる用途として、本発明の芳香族スルフィド化合物を用いる場合は、高屈折率ドーパントとして用いられることが一般的であるため、屈折率が1.60～2.0の範囲であることが好ましく、1.63～1.90の範囲であることがより好ましい。

なお、これらの高屈折率ドーパントは、コア部に単独で含まれていても良く、これらの中から複数選択してコア部に含まれていても良く、または、他の公知のドーパントとこれらの1つないし複数とがコア部に含まれていても良い。

POFのコア部に含まれる高屈折率ドーパントの含有量は、所望の屈折率分布が得られ、かつファイバーの機械的強度等を損なわなければ特に制限されるものではない。好ましくは、高屈折率ドーパントは POF 材料が重合により製造される際に、コア部を構成する重合体のモノマーに添加され、このモノマーと高屈折率ドーパントとの混合物に対して重合反応を行うことにより製造された POF 材料のコア部に含まれる。POF のコア部における高屈折率ドーパントの含有量は、好ましくは 60 質量% 以下であり、より好ましくは 50 質量% 以下であり、さらに好ましくは 45 質量% 以下である。

本発明の POF に使用される高屈折率ドーパント化合物の分子体積は、使用するコア部 POF 材料のモノマーとの組み合わせにより決定されるものであり、特に限定されるものではない。従来の POF で用いられているメタクリル酸メチルの分子体積は 101 \AA^3 程度であることを考慮すると、メタクリル酸メチルをコア部母材モノマーとして用いる場合には、 $100 \sim 500 \text{ \AA}^3$ の範囲であることが好ましく、 $150 \sim 400 \text{ \AA}^3$ の範囲であることがより好ましい。

光ファイバの中心部と外周部とに高屈折率差があることは、開口数を大きくさ

せ、伝送損失を低くするだけでなく、結合損失及び曲げ損失を低くするので好ましい。本発明のプラスチック光ファイバーにおける開口数は、好ましくは0.15～0.40の範囲であり、より好ましくは0.18～0.30の範囲である。

以上説明したように、本発明に係る芳香族スルフィド化合物は、一般式(1)で表される骨格を有する化合物からなり、このような芳香族スルフィド化合物としては、具体的には次表に記載した化合物を挙げることができる。

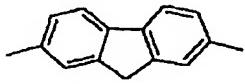
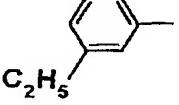
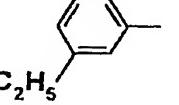
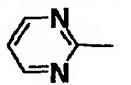
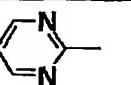
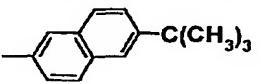
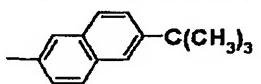
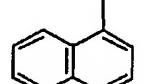
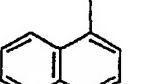
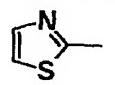
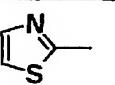
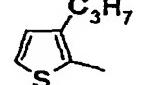
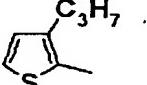
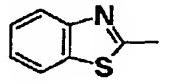
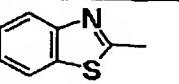
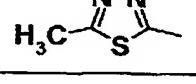
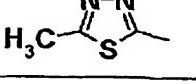
n=2の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
1			
2	上に同じ		
3	上に同じ		
4	上に同じ		
5	上に同じ		
6	上に同じ		
7	上に同じ		
8	上に同じ		

n=2の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
9			
10	上に同じ		
11	上に同じ		
12	上に同じ		
13	上に同じ		
14	上に同じ		
15	上に同じ		
16	上に同じ		

$n=2$ の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
17		 <chem>C2CH5C(C)C2</chem>	 <chem>C2CH5C(C)C2</chem>
18	上に同じ	 <chem>C2=CN=CC=C2</chem>	 <chem>C2=CN=CC=C2</chem>
19	上に同じ	 <chem>C(C(C)C)c1ccc(cc1)-c2ccccc2</chem>	 <chem>C(C(C)C)c1ccc(cc1)-c2ccccc2</chem>
20	上に同じ	 <chem>C1=CC=CC=C1C</chem>	 <chem>C1=CC=CC=C1C</chem>
21	上に同じ	 <chem>C2=NS(=O)(=O)SC2</chem>	 <chem>C2=NS(=O)(=O)SC2</chem>
22	上に同じ	 <chem>C1=CSC=C1C</chem>	 <chem>C1=CSC=C1C</chem>
23	上に同じ	 <chem>C1=CC2=C(C=C1)N=C2S</chem>	 <chem>C1=CC2=C(C=C1)N=C2S</chem>
24	上に同じ	 <chem>C1=CC2=C(C=C1)N=C2S(C)C</chem>	 <chem>C1=CC2=C(C=C1)N=C2S(C)C</chem>

*n=2*の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
25			
26	上に同じ		
27	上に同じ		
28	上に同じ		
29	上に同じ		
30	上に同じ		
31	上に同じ		
32	上に同じ		

*n=2*の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
33			
34	上に同じ		
35	上に同じ		
36	上に同じ		
37	上に同じ		
38	上に同じ		
39	上に同じ		
40	上に同じ		

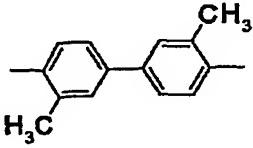
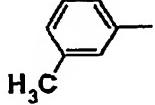
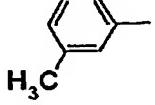
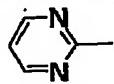
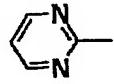
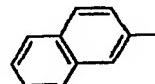
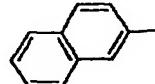
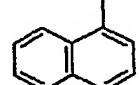
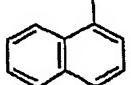
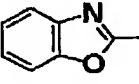
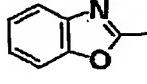
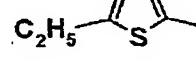
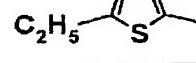
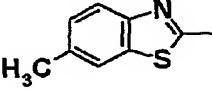
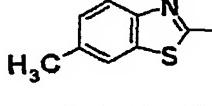
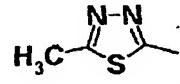
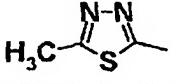
$n=2$ の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
41			
42	上に同じ		
43	上に同じ		
44	上に同じ		
45	上に同じ		
46	上に同じ		
47	上に同じ		
48	上に同じ		

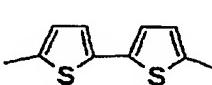
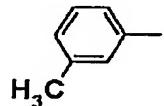
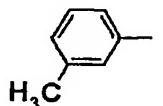
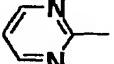
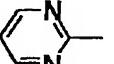
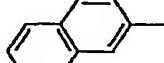
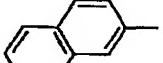
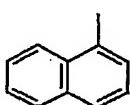
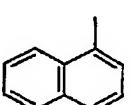
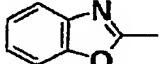
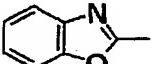
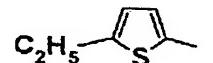
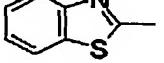
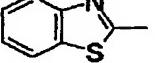
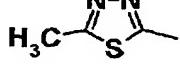
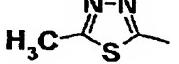
n=2の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
49			
50	上に同じ		
51	上に同じ		
52	上に同じ		
53	上に同じ		
54	上に同じ		
55	上に同じ		
56	上に同じ		

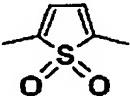
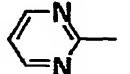
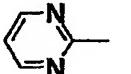
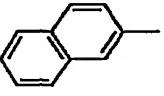
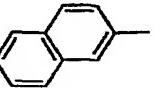
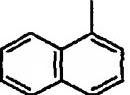
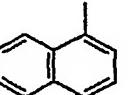
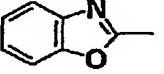
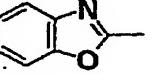
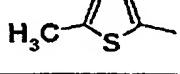
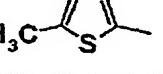
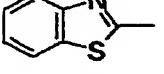
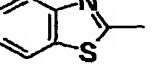
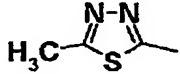
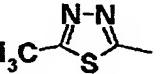
$n=2$ の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
57			
58	上に同じ		
59	上に同じ		
60	上に同じ		
61	上に同じ		
62	上に同じ		
63	上に同じ		
64	上に同じ		

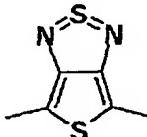
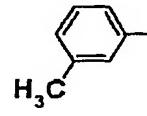
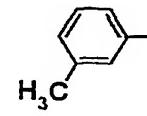
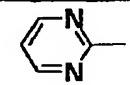
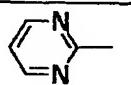
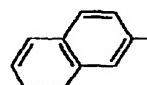
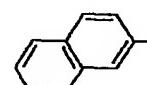
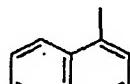
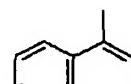
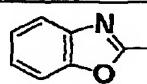
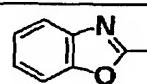
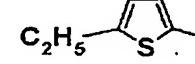
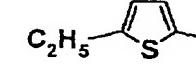
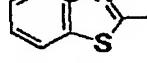
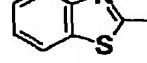
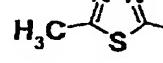
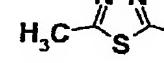
*n=2*の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
65			
66	上に同じ		
67	上に同じ		
68	上に同じ		
69	上に同じ		
70	上に同じ		
71	上に同じ		
72	上に同じ		

n=2の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
73		<chem>C2CCCC=C2</chem>	<chem>C2CCCC=C2</chem>
74	上に同じ		
75	上に同じ		
76	上に同じ		
77	上に同じ		
78	上に同じ		
79	上に同じ		
80	上に同じ		

*n=2*の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
81			
82	上に同じ		
83	上に同じ		
84	上に同じ		
85	上に同じ		
86	上に同じ		
87	上に同じ		
88	上に同じ		

*n=2*の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
89			
90	上に同じ		
91	上に同じ		
92	上に同じ		
93	上に同じ		
94	上に同じ		
95	上に同じ		
96	上に同じ		

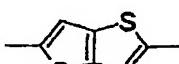
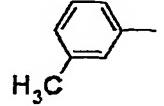
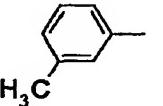
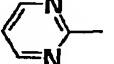
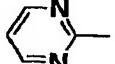
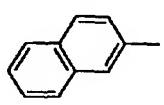
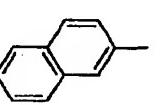
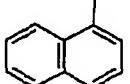
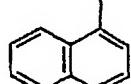
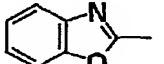
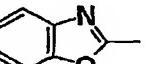
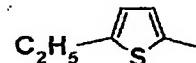
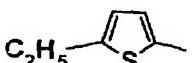
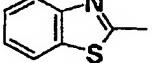
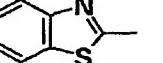
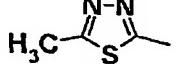
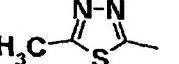
*n=2*の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
97			
98	上に同じ		
99	上に同じ		
100	上に同じ		
101	上に同じ		
102	上に同じ		
103	上に同じ		
104	上に同じ		

*n=2*の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
105		<chem>C2H5-phenyl-</chem>	<chem>C2H5-phenyl-</chem>
106	上に同じ		
107	上に同じ		
108	上に同じ		
109	上に同じ		
110	上に同じ		
111	上に同じ		
112	上に同じ		

n=2の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
113			
114	上に同じ		
115	上に同じ		
116	上に同じ		
117	上に同じ		
118	上に同じ		
119	上に同じ		
120	上に同じ		

n=2の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
121			
122	上に同じ		
123	上に同じ		
124	上に同じ		
125	上に同じ		
126	上に同じ		
127	上に同じ		
128	上に同じ		

$n=2$ の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
129			
130	上に同じ		
131	上に同じ		
132	上に同じ		
133	上に同じ		
134	上に同じ		
135	上に同じ		
136	上に同じ		

*n=2*の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
137		<chem>C2H5-phenyl-</chem>	<chem>C2H5-phenyl-</chem>
138	上に同じ		
139	上に同じ		
140	上に同じ		
141	上に同じ		
142	上に同じ		
143	上に同じ		
144	上に同じ		

*n=2*の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
145			
146	上に同じ		
147	上に同じ		
148	上に同じ		
149	上に同じ		
150	上に同じ		
151	上に同じ		
152	上に同じ		

*n=2*の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
153			
154	上に同じ		
155	上に同じ		
156	上に同じ		
157	上に同じ		
158	上に同じ		
159	上に同じ		
160	上に同じ		

$n=2$ の具体的な例示

番号	A	B ¹	B ²
161			
162	上に同じ		
163	上に同じ		
164	上に同じ		
165	上に同じ		
166	上に同じ		
167	上に同じ		
168	上に同じ		

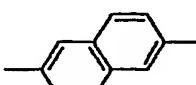
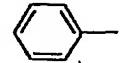
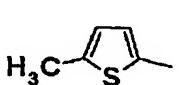
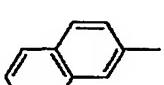
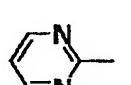
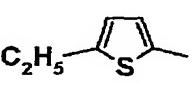
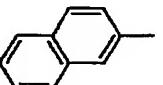
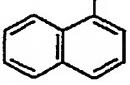
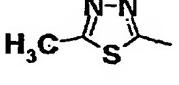
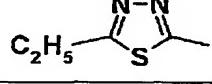
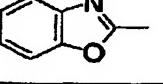
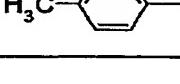
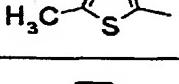
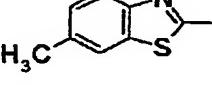
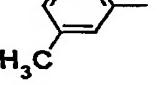
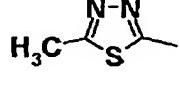
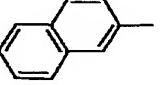
*n=2*の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
169			
170	上に同じ		
171	上に同じ		
172	上に同じ		
173	上に同じ		
174	上に同じ		
175	上に同じ		
176	上に同じ		

n=2の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
177			
178	上に同じ		
179	上に同じ		
180	上に同じ		
181	上に同じ		
182	上に同じ		
183	上に同じ		
184	上に同じ		

*n=2*の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
185			
186	上に同じ		
187	上に同じ		
188	上に同じ		
189	上に同じ		
190	上に同じ		
191	上に同じ		
192	上に同じ		

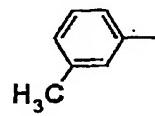
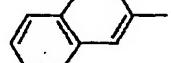
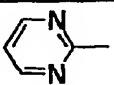
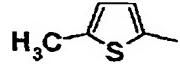
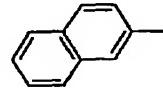
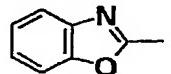
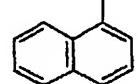
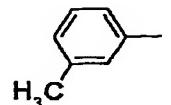
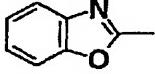
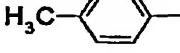
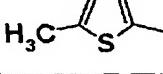
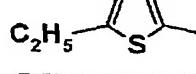
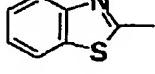
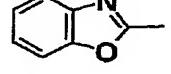
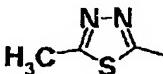
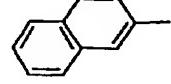
*n=2*の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
193			
194	上に同じ		
195	上に同じ		
196	上に同じ		
197	上に同じ		
198	上に同じ		
199	上に同じ		
200	上に同じ		

*n=2*の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
201			
202	上に同じ		
203	上に同じ		
204	上に同じ		
205	上に同じ		
206	上に同じ		
207	上に同じ		
208	上に同じ		

$n=2$ の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
209			
210	上に同じ		
211	上に同じ		
212	上に同じ		
213	上に同じ		
214	上に同じ		
215	上に同じ		
216	上に同じ		

*n=2*の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²
217			
218	上に同じ		
219	上に同じ		
220	上に同じ		
221	上に同じ		
222	上に同じ		
223	上に同じ		
224	上に同じ		

n=3の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²	B ³
225				
226	上に同じ			
227	上に同じ			
228	上に同じ			
229				
230	上に同じ			
231	上に同じ			
232	上に同じ			
233				
234	上に同じ			
235	上に同じ			
236	上に同じ			

n=3の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²	B ³
237				
238	上に同じ			
239	上に同じ			
240	上に同じ			
241				
242	上に同じ			
243	上に同じ			
244	上に同じ			
245				
246	上に同じ			
247	上に同じ			
248	上に同じ			

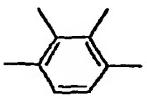
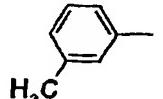
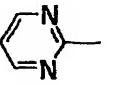
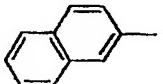
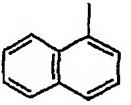
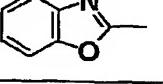
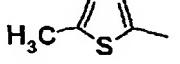
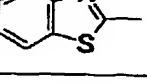
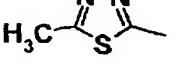
*n=3*の具体的例示

番号	A	B ¹	B ²	B ³
249				
250	上に同じ			
251	上に同じ			
252	上に同じ			
253				
254	上に同じ			
255	上に同じ			
256	上に同じ			

n=4の具体的例示

番号	n	A	B ¹ ~B ⁿ
257	4		
258	上に同じ	上に同じ	
259	上に同じ	上に同じ	
260	上に同じ	上に同じ	
261	上に同じ	上に同じ	
262	上に同じ	上に同じ	
263	上に同じ	上に同じ	
264	上に同じ	上に同じ	

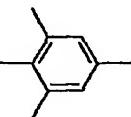
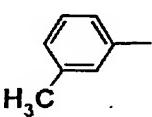
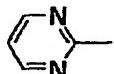
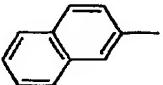
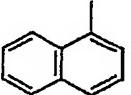
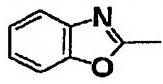
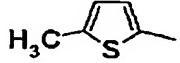
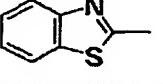
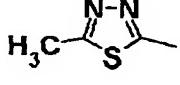
$n=4$ の具体的例示

番号	n	A	$B^1 \sim B^n$
265	4		
266	上に同じ	上に同じ	
267	上に同じ	上に同じ	
268	上に同じ	上に同じ	
269	上に同じ	上に同じ	
270	上に同じ	上に同じ	
271	上に同じ	上に同じ	
272	上に同じ	上に同じ	

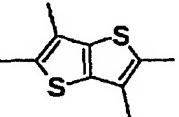
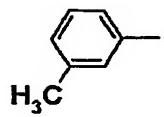
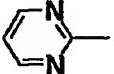
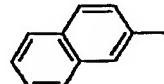
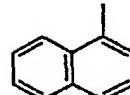
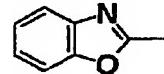
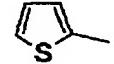
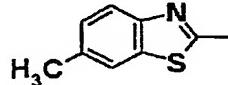
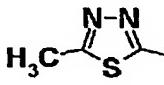
$n=4$ の具体的例示

番号	n	A	$B^1 \sim B^n$
273	4		
274	上に同じ	上に同じ	
275	上に同じ	上に同じ	
276	上に同じ	上に同じ	
277	上に同じ	上に同じ	
278	上に同じ	上に同じ	
279	上に同じ	上に同じ	
280	上に同じ	上に同じ	

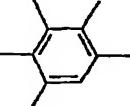
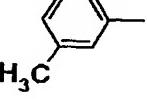
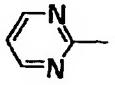
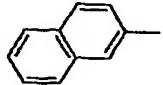
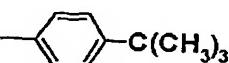
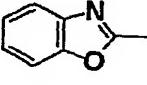
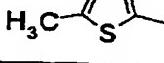
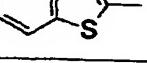
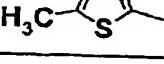
$n=4$ の具体的例示

番号	n	A	$B^1 \sim B^n$
281	4		
282	上に同じ	上に同じ	
283	上に同じ	上に同じ	
284	上に同じ	上に同じ	
285	上に同じ	上に同じ	
286	上に同じ	上に同じ	
287	上に同じ	上に同じ	
288	上に同じ	上に同じ	

*n=4*の具体的例示

番号	<i>n</i>	A	<i>B</i> ¹ ~ <i>B</i> ^{<i>n</i>}
289	4		
290	上に同じ	上に同じ	
291	上に同じ	上に同じ	
292	上に同じ	上に同じ	
293	上に同じ	上に同じ	
294	上に同じ	上に同じ	
295	上に同じ	上に同じ	
296	上に同じ	上に同じ	

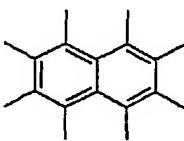
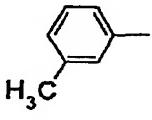
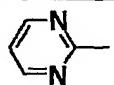
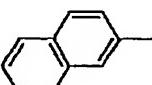
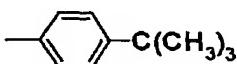
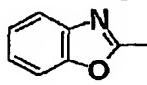
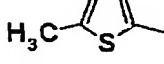
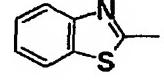
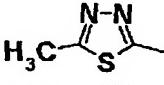
$n=5$ の具体的例示

番号	n	A	$B^1 \sim B^n$
297	5		
298	上に同じ	上に同じ	
299	上に同じ	上に同じ	
300	上に同じ	上に同じ	
301	上に同じ	上に同じ	
302	上に同じ	上に同じ	
303	上に同じ	上に同じ	
304	上に同じ	上に同じ	

$n=6$ の具体的例示

番号	n	A	$B^1 \sim B^n$
305	6		
306	上に同じ	上に同じ	
307	上に同じ	上に同じ	
308	上に同じ	上に同じ	
309	上に同じ	上に同じ	
310	上に同じ	上に同じ	
311	上に同じ	上に同じ	
312	上に同じ	上に同じ	

$n=8$ の具体的例示

番号	n	A	$B^1 \sim B^n$
313	8		
314	上に同じ	上に同じ	
315	上に同じ	上に同じ	
316	上に同じ	上に同じ	
317	上に同じ	上に同じ	
318	上に同じ	上に同じ	
319	上に同じ	上に同じ	
320	上に同じ	上に同じ	

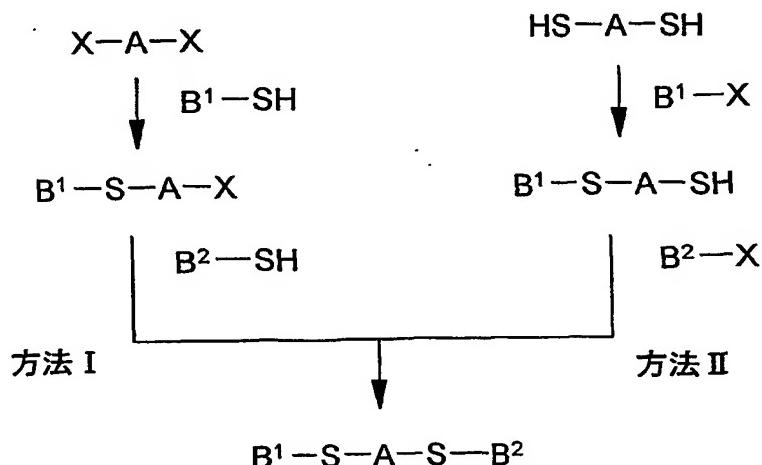
$n=10$ の具体的例示

番号	n	A	$B^1 \sim B^n$
321	10		
322	上に同じ	上に同じ	
323	上に同じ	上に同じ	
324	上に同じ	上に同じ	
325	上に同じ	上に同じ	
326	上に同じ	上に同じ	
327	上に同じ	上に同じ	
328	上に同じ	上に同じ	

$n=10$ の具体的例示

番号	n	A	$B^1 \sim B^n$
329	10		
330	上に同じ	上に同じ	
331	上に同じ	上に同じ	
332	上に同じ	上に同じ	
333	上に同じ	上に同じ	
334	上に同じ	上に同じ	
335	上に同じ	上に同じ	
336	上に同じ	上に同じ	

本発明の芳香族スルフィド化合物は、ハロゲン体とチオール体とを塩基下にて反応させることにより得ることが出来る。



次に本発明の $n = 2$ の場合の芳香族スルフィド化合物の製造方法について詳しく説明する。製造方法として、上記いずれの合成経路でも製造可能であるが、これらに限定されるものではない。

以下、方法 I について詳細に説明する。即ち、本発明の POF に含有する芳香族スルフィド化合物は、ジハロゲン体とチオール体とを塩基の存在下にて反応させることにより得ることができる。

反応に用いられるジハロゲン体は、目的とする芳香族化合物をハロゲン化することにより容易に得ることができる。

反応に用いられるチオール体は、例えば Can. J. Chem., 53, 1480 (1975) 等に記載されているようなジアソニウム塩と硫化アニオンとの求核置換反応により容易に得られる。チオール体の合計使用量はジハロゲン体に対して 2~5 倍モル、好ましくは 2~3 倍モルである。

本発明に用いられる塩基としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の金属水酸化物、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等の金属炭酸塩、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、N,N-ジメチルアニリン等の第 3 級アミン、ナトリウムメチラートやナトリウムエチラート、カリウムtert-ブチラート等の金属アルコラート等が挙げられる。好ましくは、ナトリウムメチラートやナトリウムエチラート等の金属アルコラートである。

塩基の使用量はジハロゲン体に対して2~5倍モル、好ましくは2~3倍モルである。

反応温度は、100~200°Cの範囲であり、好ましくは130~180°Cの範囲である。反応温度が180°Cを超えると副生成物が増加し、目的とする芳香族スルフィド化合物の収率が低下する。また、反応温度が100°Cより低いと反応速度が遅くて実用的ではない。

反応溶媒は極性有機溶媒を用いることが好ましい。極性有機溶媒としては、例えば、N-メチル-2-ピロリドン、N-プロピル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド等を挙げることができる。

その他の製造方法としては、例えばTetrahedron Lett., 39, 543 (1998)に記載の方法により製造することができる。

なお、上記方法は本発明で高屈折率ドーパントとして用いられる芳香族スルフィド化合物の製造方法の一例であって、本発明で高屈折率ドーパントとして用いられる芳香族スルフィド化合物は、この製造方法でのみ得られる化合物に限定されるものではない。

本発明のPOF材料は、コア部と、コア部の中心部より低い屈折率を有するクラッド部とから構成されている。

本発明のPOFのコア部を構成する重合体は、透明な重合体を形成しうるものであれば特に制限はなく使用することが可能である。例えば、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸n-プロピル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸s-ブチル、メタクリル酸セーブチル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ベンジル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ボルニル、メタクリル酸アダマンチル、メタクリル酸トリシクロデシル、メタクリル酸ジシクロペニタニル、メタクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、メタクリル酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、メタクリル酸2, 2, 3, 3-ペニタフルオロプロピル、メタクリル酸2, 2, 3, 4, 4-ヘキサフルオロブチル、メタクリル酸1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル、メタクリル酸1H,

1H, 5H-オクタフルオルペンチル等のメタクリル酸エステル類の単独重合体あるいは共重合体もしくはこれらのブレンド重合体、置換基としてメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、s-ブチル基、t-ブチル基、シクロヘキシリ基等を有する脂肪族のN-置換マレイミド单量体類の単独重合体あるいは共重合体もしくはこれらのブレンド重合体、スチレン及びその誘導体の単独重合体あるいは共重合体もしくはこれらのブレンド重合体等が挙げられる。

本発明のPOFのクラッド部を構成する重合体には、透明な重合体を形成しうるものであれば特に制限はなく使用することが可能である。例えば、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、ポリカーボネート(PC)、メタクリル酸あるいはメタクリル酸メチルと他の单量体との透明な共重合体が用いられる。他の单量体としては、单官能の(メタ)アクリレート類、フッ素化アルキル(メタ)アクリレート類、アクリル酸、メタクリル酸等のアクリル系单量体などが使用可能である。

本発明のPOFは公知の方法にて製造することができるが、一般的には以下に例示する2通りの方法で製造される。一つはプリフォーム(母材)からファイバーを熱延伸する方法で、他方はプリフォームを介さずに連続的にファイバーを成形する方法である。なお、ポリマー光ファイバーへと紡糸する前の状態の光学材料をPOF母材と定義する。

プリフォーム法では、予め作製しておいた重合体製中空管の中空内に、その中空管の重合体を溶解しかつ非重合性低分子化合物を分散含有する重合性溶液(单量体成分、重合開始剤、分子量調整剤を含む单量体混合物)を充填させ、外部から加熱または光照射により单量体を外部から重合させ、ロッド状のプリフォームを得、その後に、所望の径になるように加熱延伸する方法である。この際の重合体製中空管は、非重合性の低分子化合物を含有しない以外は中空部内に充填した物と同じ单量体混合物から形成してもよいし、また、その主成分となる单量体が同じであれば異なる单量体混合物から形成してもよい。

また、分子量調整剤としてはn-ブチルメルカプタン等のメルカプタン類等の通常のラジカル連鎖移動剤が用いられる。また、重合開始剤としてはアソビスイ

ソブチロニトリル等のアゾ化合物、過酸化ベンゾイル等の過酸化物等の通常のラジカル重合開始剤が用いられる。このとき、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の、約40°C～約100°Cで有効にラジカルを発生するいわゆる中温開始剤が好適に使用可能である。従って、このような中温開始剤を用いた場合、重合反応の温度条件は、好適には約40°C～約100°Cである。反応熱や反応自体による膨脹収縮によって重合反応中若しくは反応後ポリマーにクラック等が生じないように、並びに、反応熱によってモノマーが反応中に沸騰することのないように、重合反応速度は調節される必要があり、これは重合温度と開始剤濃度との組み合わせにより調節可能である。ラジカル重合反応の開始剤の添加量は、約40°C～約100°Cの重合反応開始の条件に関して、系全体に対して0.001～10質量%程度、更には0.01～0.3質量%程度であればよい。尚、このような熱エネルギーによる塊状重合以外にも、光エネルギーを用いた塊状重合等も使用可能である。この場合においても同様に、温度等の入力エネルギー量と開始剤濃度との組み合わせにより、重合反応速度を調節することが可能である。

POF母材を加熱溶融してPOFへと紡糸する際の線引きの作業性の点から、POF母材のコア部とクラッド部とを構成する重合体の重量平均分子量が、10,000以上300,000以下であることが好ましく、更には30,000以上250,000以下であることが好ましく、特に50,000以上200,000以下であることが好ましい。

プラスチック光ファイバ材料のコア又はクラッド部が、加熱により開始する重合反応により製造される場合には、コア又はクラッド部の製造に用いられる製造装置は、POF母材を回転可能で、且つ温度制御の機能をもつ加熱手段を有する装置であれば、形態を問わず、本発明に好適に使用できる。但し、この重合反応には、空気中の酸素に反応の進行が阻害される場合もあるため、POF母材をモールドに挿入して設置する際、その両端を封止できる機能が具備されることが好ましい。

また、連続方式としては、非重合性化合物を含有する低重合度重合体と非重合性化合物を含まぬ高重合度重合体を、非重合性化合物を含まぬ高重合度重合体を外側にして、複合紡糸し、内部の非重合性化合物を加熱拡散する方法も採用でき

る。

このように作製したG I型P O Fの外周部に被覆層（ジャケット層）を設けることができる。被覆層は2層以上の多層構造とすることができます。被覆層（ジャケット層）にはポリエチレン、ポリ塩化ビニル、塩素化ポリエチレン、架橋ポリエチレン、ポリオレフィンエラストマ、ポリウレタン、ナイロン樹脂、エチレン-酢酸ビニル共重合体等の公知の物を使用できる。

以下、本発明を実施例により具体的に説明する。

本発明に係る芳香族スルフィド化合物の合成例を実施例1～7に示す。

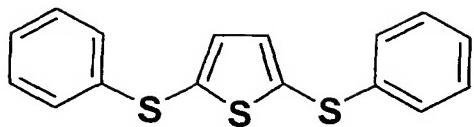
本発明の光学材料の屈折率測定は、以下のように行なった。PMMA（アルドリッヂ製試薬、 $M_w=120,000$ ）中に組成比を変えたサンプルをシリコン基板上にスピンドルコートし、プリズムカプラ法（波長633 nm）により屈折率を測定した。また、組成比と屈折率との関係から、本発明に係る芳香族スルフィド化合物の屈折率を算出した。

本発明の光学材料のガラス転移温度は、マックサイエンス社製DSCを用いて昇温速度10°C/minにて測定した。

本発明に係る芳香族スルフィド化合物を用いたP O Fの光学部品としての性能を実施例16～21に示す。屈折率分布の測定は、カールツァイス社製インターファコ干渉顕微鏡を用いて公知の方法で測定した。光伝送損失はHe-Neレーザー光（波長633 nm）を用いてカットバック法により測定した。

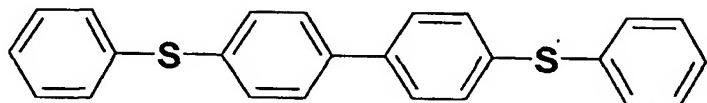
実施例1：2, 5-ビス（フェニルチオ）チオフェンの合成

2, 5-ジブロモチオフェン12.10g (0.050mol)、チオフェノール12.12g (0.110mol)、酸化銅(I) 3.58g (0.025mol)をピリジン/キノリン(1/4) 100mlに入れて160°Cで42時間還流させた。反応液を6N塩酸で処理し、トルエンで抽出した。有機層を取り出してエバボレーターで溶媒を除去して、淡黄色の液体を得た。得られた液体をエタノールから再結晶することにより、目的物を得た。収量：10.1g (収率67.0%)。融点：47～48°C。



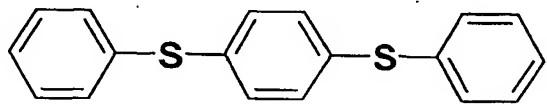
実施例2：4, 4'-ビス(フェニルチオ)ビフェニルの合成

4, 4'-ジプロモビフェニル12.50 g (0.040 mol)、チオフェノール9.70 g (0.088 mol)、KOH4.94 g (0.088 mol)をDMI100mLに入れて、160°Cで62時間反応させた。反応液をトルエンで抽出後、溶媒を除去して白色固体を得た。これをトルエン/ヘキサン(2/8)を展開溶媒としてカラム精製を行い、白色固体を得た。IPA/酢酸エチル(9/1)から再結晶を行い、光沢のある薄板状の白色固体の目的物を得た。収量：11.5 g (収率78.0%)。融点：117.7°C。



実施例3：1, 4-ビス(フェニルチオ)ベンゼンの合成

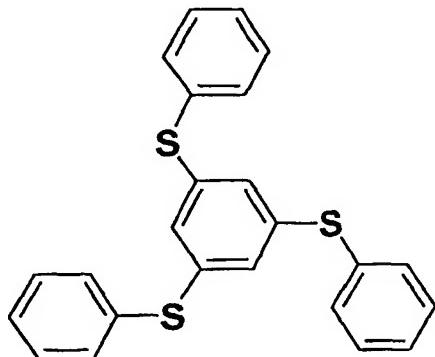
p-ジプロモベンゼン11.80 g (0.050 mol)、チオフェノール13.22 g (0.120 mol)、KOH6.73 g (0.120 mol)をDMI100mLに入れて、160°Cで57時間反応させた。反応液をトルエンで抽出後、溶媒を除去して白色固体を得た。これをトルエン/ヘキサン(1/9)を展開溶媒としてカラムクロマトグラフィーを行い、淡黄色の固体を得た。エタノールから再結晶を行い、光沢のある薄板状の白色固体の目的物を得た。収量7.18 g (収率49.0%)。融点：80～81°C。



実施例4：1, 3, 5-トリス(フェニルチオ)ベンゼンの合成

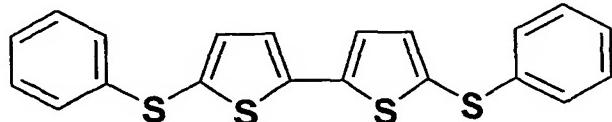
1, 3, 5-トリプロモベンゼン15.40 g (0.0489 mol)、チオフェノール16.43 g (0.149 mol)、酸化銅(I) 3.56 g (0.025 mol)をピリジン/キノリン(1/4)100mLに入れて160°Cで57時間還流させた。反応液(固体)をトルエンに溶解させて水洗した。その後、6N塩酸で洗浄し、トルエン層を抽出して溶媒を除去し、淡黄色の液体を得た。トルエン/ヘキサン(2/8)を展開液とし

てカラムクロマトグラフィーを行い、白色固体の目的物を得た。収量：13.0 g（収率66.0%）。融点：40～41°C。



実施例5：2,5'-ビス(フェニルチオ)ビチオフェンの合成

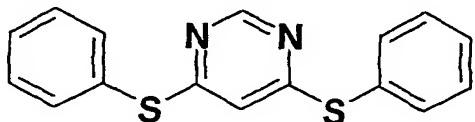
攪拌機、温度計、ジムロート型冷却管を備えた4つ口フラスコに5,5'-ジブロモ-2,2'-ジチオフェン4.86 g (0.015 mol)、チオフェノール6.78 g (0.062 mol)、水酸化カリウム4.04 g (0.072 mol)、脱水DMI 50 mLを仕込み、反応温度130°Cで13時間30分、160°Cで6時間30分還流させた。この反応液に、水500 gを加えて攪拌し、さらにトルエンを加えて攪拌し、反応液を分液した。有機層を飽和NaCl水溶液で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで脱水し、トルエンを留去して淡黄色の固体を得た。この固体をIPAから再結晶して精製することにより、淡黄色の針状結晶の目的物を得た。収量：5.23 g（収率91.1%）。融点：110～112°C。



実施例6：4,6-ビス(フェニルチオ)ピリミジンの合成

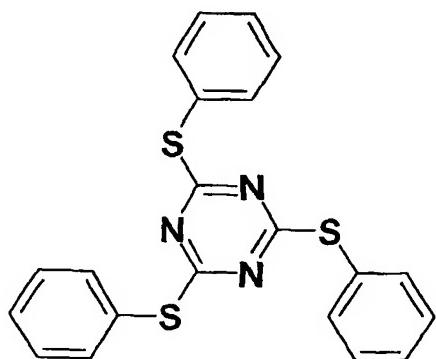
攪拌機、温度計、ジムロート型冷却管を備えた4つ口フラスコに4,6-ジクロロピリミジン7.45 g (0.050 mol)、チオフェノール22.12 g (0.201 mol)、水酸化カリウム11.32 g (0.202 mol)、脱水DMI 80 mLを仕込み、反応温度130°Cで1時間50分、150°Cで4時間30分還流させた。この反応液に、水1000 gを加えて攪拌し、さらに酢酸エチルを加えて攪拌し、反応液を分液した。有機層を飽和NaCl水溶液で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで脱水し、酢酸エチルを

留去して茶色の固体と液体の混合物を得た。この液体をトルエン/酢酸エチル(8/2)でカラム精製を行い、黄色固体を得た。この固体と先の固体をIPAから再結晶して精製することにより、淡黄色の結晶の目的物を得た。収量：7.75g(収率52.3%)。融点：117°C。



実施例7：1, 3, 5-トリス(フェニルチオ)トリアジンの合成

攪拌機、温度計、ジムロート型冷却管を備えた4つ口フラスコに、チオフェノール16.58g(0.150mol)、水酸化カリウム9.90g(0.176mol)、脱水DMI80mLを仕込み、反応温度80°Cで2時間加熱した。この反応液に、塩化シアヌル9.22g(0.050mol)を加えて反応温度120°Cで3時間、140°Cで9時間還流させた。この反応液に水を加えて攪拌し、さらに酢酸エチルを加えて攪拌し、反応液を分液した。有機層を飽和NaCl水溶液で洗浄した後、無水硫酸マグネシウムで脱水し、酢酸エチルを留去して黄色の粘性のある液体を得た。この液体をトルエン/ヘキサン(6/4)でカラム精製を行い、黄色の粘性のある液体を得た。(放置後結晶化)この固体をIPAから再結晶して精製することにより、白色の針状結晶の目的物を得た。収量：8.79g(収率：43.3%)。融点：97～99°C。



[屈折率の測定]

実施例8

実施例4に記載した1, 3, 5-トリス(フェニルチオ)ベンゼンをPMMA中に組成比を変えて分散させたスピンドルコート膜の屈折率をプリズムカプラー法に

より測定した。結果を図1に示す。この直線を外挿することにより、1, 3, 5-トリス(フェニルチオ)ベンゼンは $n=1.702$ の屈折率を有することが分かった。

比較例1

ジフェニルスルフィドをPMMA中に分散させたスピンドルコート膜の屈折率を実施例8と同様に測定した。結果を図1に示す。外挿よりジフェニルスルフィドは $n=1.615$ の屈折率を有することが分かった。

実施例9～14

実施例8と同様にして屈折率の組成比依存性を測定し、直線を外挿して本発明化合物の屈折率を算出した。結果を下記第1表に示す。いずれの化合物もジフェニルスルフィドより高屈折率であることがわかった。

第1表

	分子構造	屈折率(外挿値) ^{*)}
実施例9		(実施例1) 1.690
実施例10		(実施例2) 1.723
実施例11		(実施例3) 1.700
実施例12		(実施例5) 1.738
実施例13		(実施例6) 1.672
実施例14		(実施例7) 1.698

*) PMMA中に分散させたフィルム

[ガラス転移温度の測定]

実施例 15

実施例 4 に記載した 1, 3, 5-トリス(フェニルチオ)ベンゼンを PMMA 中に組成比を変えて分散させたフィルムのガラス転移温度を測定した。図 2 に測定したガラス転移温度を屈折率に対してプロットした結果を示した。

比較例 2

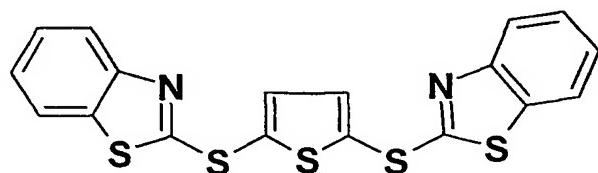
ジフェニルスルフィドを PMMA 中に分散させたフィルムのガラス転移温度を実施例 15 と同様に測定した。結果を図 2 に示した。

[光学部品]

実施例 16

水平に保持した長さ 500 mm、内径 18 mm のガラス管にモノマーとしてメタクリル酸メチル (MMA) 112 g、重合開始剤としてベンゾイルパーオキサイド 0.56 g、連鎖移動剤として n-ブチルメルカプタン 350 μリットルを充填した。ガラス管の両端をシールした後、3000 rpm で回転させながら 70°C で 20 時間加熱し、その後回転を止め 90°C で 10 時間加熱し重合してポリメタクリル酸メチル (PMMA) からなる重合管を作製した。このポリマーロッドの中心にドリルで 5 mm 径の中空部を形成して中空管を得た。

この PMMA 製中空管の片端を封じ、MMA 48 g、下記に示した高屈折率ドーパント 12 g、重合開始剤としてジーベーブチルパーオキサイド 54 μリットル、連鎖移動剤として n-ラウリルメルカプタン 160 μリットルを充填し、他端を封じた後、水平に保持し、10 rpm で回転させながら 95°C で 24 時間加熱、その後回転を止め 110°C で 48 時間加熱し重合して外径 18 mm のロッドを得た。

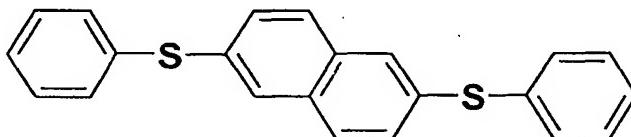


このロッドをロッドフィード装置に垂直に取り付け、220°C の円筒状加熱炉で加熱溶融しつつ一定速度で引き取り、捲き取ることにより溶融紡糸し、直径 0.

75 mmの光ファイバを得た。得られた光ファイバのファイバ断面の屈折率分布を測定したところ、屈折率が中心部から外側方向に連続的に減少していた。得られた光ファイバの100 m長における伝送特性を評価したところ、伝送損失が波長650 nmにおいて17.8 dB、伝送帯域が3.4 GHzであり、屈折率分布型POFとして良好な性能を有していた。また、得られた光ファイバを85°Cのオーブンに入れて加熱試験を行い、300時間後における屈折率分布を測定したところ、初期の屈折率分布を保持していた。

実施例17

実施例16と同様に作製したPMMA製中空管を用い、このPMMA製中空管にMMA 48 g、下記に示した高屈折率ドーパント12 g、重合開始剤としてジーセーブチルパーオキサイド54 μリットル、連鎖移動剤としてn-ラウリルメルカプタン160 μリットルを充填し、他端を封じた後、水平に保持し、10 rpmで回転させながら95°Cで24時間加熱、その後回転を止め110°Cで48時間加熱し重合して外径18 mmのロッドを得た。

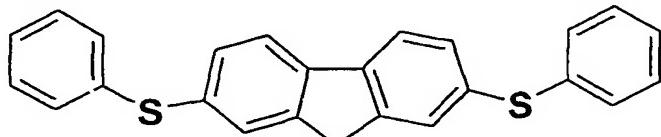


このロッドをロッドフィード装置に垂直に取り付け、220°Cの円筒状加熱炉で加熱溶融しつつ一定速度で引き取り、捲き取ることにより溶融紡糸し、直径0.75 mmの光ファイバを得た。得られた光ファイバのファイバ断面の屈折率分布を測定したところ、屈折率が中心部から外側方向になだらかに減少していた。得られた光ファイバの100 m長における伝送特性を評価したところ、伝送損失が波長650 nmにおいて15.3 dB、伝送帯域が3.1 GHzであり、屈折率分布型プラスチック光ファイバとして良好な性能を有していた。また、得られた光ファイバを85°Cのオーブンに入れて加熱試験を行い、300時間後における屈折率分布を測定したところ、初期の屈折率分布を保持していた。

実施例18

実施例16と同様に作製したPMMA製中空管を用い、このPMMA製中空管にMMA 48 g、下記に示した高屈折率ドーパント12 g、重合開始剤として

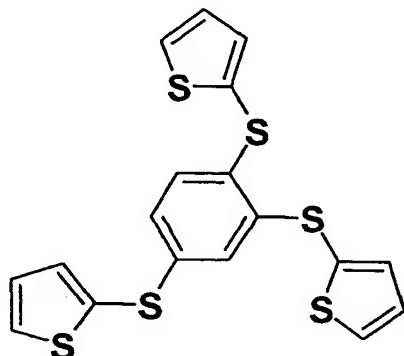
ジーテーブチルパーオキサイド 54 μリットル、連鎖移動剤として n-ラウリルメルカプタン 160 μリットルを充填し、片端を封じた後、水平に保持し、10 rpmで回転させながら 95°C で 24 時間加熱、その後回転を止め 110°C で 48 時間加熱し重合して外径 17.6 mm のロッドを得た。



このロッドをロッドフィード装置に垂直に取り付け、220°C の円筒状加熱炉で加熱溶融しつつ一定速度で引き取り、捲き取ることにより溶融紡糸し、直径 0.75 mm の光ファイバを得た。得られた光ファイバのファイバ断面の屈折率分布を測定したところ、屈折率が中心部から外側方向になだらかに減少していた。得られた光ファイバの 100 m 長における伝送特性を評価したところ、伝送損失が波長 650 nmにおいて 14.5 dB、伝送帯域が 2.3 GHz であり、屈折率分布型プラスチック光ファイバとして良好な性能を有していた。また、得られた光ファイバを 85°C のオープンに入れて加熱試験を行い、3000 時間後における屈折率分布を測定したところ、初期の屈折率分布を保持していた。

実施例 19

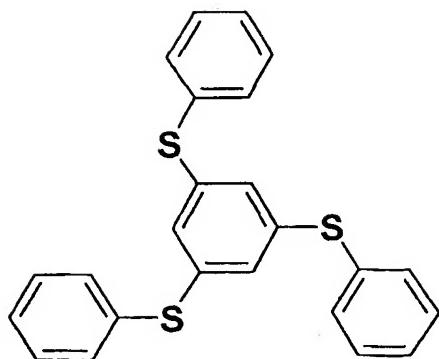
実施例 16 と同様に作製した PMMA 製中空管を用い、この PMMA 製中空管に MMA 48 g、下記に示した高屈折率ドーパント 12 g、重合開始剤としてジーテーブチルパーオキサイド 54 μリットル、連鎖移動剤として n-ラウリルメルカプタン 160 μリットルを充填し、他端を封じた後、水平に保持し、10 rpm で回転させながら 95°C で 24 時間加熱、その後回転を止め 110°C で 48 時間加熱し重合して外径 18 mm のロッドを得た。



このロッドをロッドフィード装置に垂直に取り付け、220°Cの円筒状加熱炉で加熱溶融しつつ一定速度で引き取り、捲き取ることにより溶融紡糸し、直径0.75 mmの光ファイバを得た。得られた光ファイバのファイバ断面の屈折率分布を測定したところ、屈折率が中心部から外側方向に連続的に減少していた。得られた光ファイバの100 m長における伝送特性を評価したところ、伝送損失が波長650 nmにおいて17.8 dB、伝送帯域が3.5 GHzであり、屈折率分布型POFとして良好な性能を有していた。また、得られた光ファイバを85°Cのオーブンに入れて加熱試験を行い、3000時間後における屈折率分布を測定したところ、初期の屈折率分布を保持していた。

実施例20

実施例16と同様に作製したPMMA製中空管を用い、このPMMA製中空管にMMA 4.8 g、下記に示した高屈折率ドーパント 1.2 g、重合開始剤としてジーテーブチルパーオキサイド 5.4 μリットル、連鎖移動剤としてn-ラウリルメルカプタン 1.60 μリットルを充填し、他端を封じた後、水平に保持し、10 rpmで回転させながら95°Cで24時間加熱、その後回転を止め110°Cで48時間加熱し重合して外径18 mmのロッドを得た。



このロッドをロッドフィード装置に垂直に取り付け、220°Cの円筒状加熱炉で加熱溶融しつつ一定速度で引き取り、捲き取ることにより溶融紡糸し、直径0.75 mmの光ファイバを得た。得られた光ファイバのファイバ断面の屈折率分布を測定したところ、屈折率が中心部から外側方向になだらかに減少していた。得られた光ファイバの100m長における伝送特性を評価したところ、伝送損失が波長650 nmにおいて16.2 dB、伝送帯域が3.1 GHzであり、屈折率分布型プラスチック光ファイバとして良好な性能を有していた。また、得られた光ファイバを85°Cのオーブンに入れて加熱試験を行い、300時間後における屈折率分布を測定したところ、初期の屈折率分布を保持していた。

実施例2 1

実施例1に記載した2,5-ビス(フェニルチオ)チオフェンをPMMAに20 wt%添加し、乳鉢で10分間混合した。この試料を熱プレス機によりフィルムを得て光学物性を測定したところ、全光線透過率91%、色相3.5、nd 1.5187、アッベ数46.7のフィルムを得ることができた。PMMA単独の透過率や色相をあまり変化させずに屈折率を向上させることができた。

産業上の利用可能性

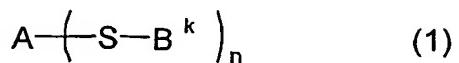
本発明の光学材料は、従来知られていたドーパントよりも効率良く高屈折率化できるものであり、可塑効果が小さく耐熱性に優れており、光学材料としての信頼性を向上させるものである。

また、本発明の光学部品の一種であるGI型POFは、従来のものに比べ屈折率分布の耐熱安定性に優れたものであり、光ファイバとしての伝送特性の信頼性を向上させたものである。

したがって、本発明のPOFは、従来のPOFでは使用できなかった自動車のエンジンルーム等の耐熱性が要求される分野においても長期的に使用が可能となる。

請求の範囲

- 一般式(1)で表される芳香族スルフィド化合物を少なくとも1種含有してなる光学材料。



[式中、nは2～12の整数を表し、kは1～nの整数を表す。]

Aは、置換基を有していても良い、n価の炭素環式芳香族環または複素環式芳香族環を表し、

B¹～Bⁿは、それぞれ独立に、置換基を有していても良い、炭素環式芳香族基または複素環式芳香族基を表す。]

- 一般式(1)において、nは2～4の整数であり、かつAは置換基を有していても良い複素環式芳香族環である請求項1記載の光学材料。
- 一般式(1)において、B¹～Bⁿが、それぞれ独立に、置換基を有していても良いフェニル基、置換基を有していても良いピリミジル基、置換基を有していても良いナフチル基、置換基を有していても良いチエニル基、置換基を有していても良いベンゾチアゾリル基、置換基を有していても良いベンゾオキサゾリル基、置換基を有していても良いチアジアゾリル基、置換基を有していても良いチアゾリル基のいずれかである請求項2記載の光学材料。
- 一般式(1)において、Aは置換基を有していても良いチオフェン環、置換基を有していても良いチオフェン-1,1-ジオキシド環、置換基を有していても良いチオフェンチアジアゾール環、置換基を有していても良いチエノ[3,2-b]チオフェン環、置換基を有していても良いトリアジン環、置換基を有していても良いピリミジン環のいずれかから選ばれる2価の複素環式芳香族環である請求項2記載の光学材料。
- 一般式(1)において、B¹～Bⁿが、それぞれ独立に、置換基を有していても良いフェニル基、置換基を有していても良いピリミジル基、置換基を有していても良いナフチル基、置換基を有していても良いチエニル基、置換基を有していても良いベンゾチアゾリル基、置換基を有していても良いベンゾオキサゾリル基、置換基を有していても良いチアジアゾリル基、置換基を有していても良いチアゾリル基のいずれかである請求項2記載の光学材料。

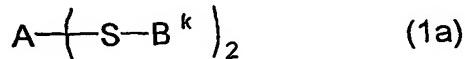
- いても良いチアゾリル基のいずれかである請求項4記載の光学材料。
6. 一般式(1)において、Aが置換基を有していても良いチオフェン環、置換基を有していても良いトリアジン環、置換基を有していても良いピリミジン基のいずれかから選ばれる3価の複素環式芳香族環である請求項2記載の光学材料。
 7. 一般式(1)において、B¹～Bⁿが、それぞれ独立に、置換基を有していても良いフェニル基、置換基を有していても良いピリミジル基、置換基を有していても良いナフチル基、置換基を有していても良いチエニル基、置換基を有していても良いベンゾチアゾリル基、置換基を有していても良いベンゾオキサゾリル基、置換基を有していても良いチアジアゾリル基、置換基を有していても良いチアゾリル基のいずれかである請求項6記載の光学材料。
 8. 一般式(1)において、Aは置換基を有していても良いチオフェン環、置換基を有していても良いチエノ[3,2-b]チオフェン環のいずれかから選ばれる4価の複素環式芳香族環である請求項2記載の光学材料。
 9. 一般式(1)において、B¹～Bⁿが、それぞれ独立に、置換基を有していても良いフェニル基、置換基を有していても良いピリミジル基、置換基を有していても良いナフチル基、置換基を有していても良いチエニル基、置換基を有置いても良いベンゾチアゾリル基、置換基を有置いても良いベンゾオキサゾリル基、置換基を有置いても良いチアジアゾリル基、置換基を有置いても良いチアゾリル基のいずれかである請求項8記載の光学材料。
 10. 一般式(1)において、nが2～6の整数であり、かつAは置換基を有していても良い炭素環式芳香族環である請求項1記載の光学材料。
 11. 一般式(1)において、B¹～Bⁿが、それぞれ独立に、置換基を有置いても良いフェニル基、置換基を有置いても良いピリミジル基、置換基を有置いても良いナフチル基、置換基を有置いても良いチエニル基、置換基を有置いても良いベンゾチアゾリル基、置換基を有置いても良いベンゾオキサゾリル基、置換基を有置いても良いチアジアゾリル基、置換基を有置いても良いチアゾリル基のいずれかである請求項10記載の光学材料。
 12. 一般式(1)において、Aが置換基を有置いても良いベンゼン環、置換基

を有していても良いナフタレン環、置換基を有していても良いフルオレン環、置換基を有していても良いビフェニル環のいずれかから選ばれる2価の炭素環式芳香族環である請求項10記載の光学材料。

13. 一般式(1)において、B¹～Bⁿが、それぞれ独立に、置換基を有していても良いフェニル基、置換基を有していても良いピリミジル基、置換基を有していても良いナフチル基、置換基を有していても良いチエニル基、置換基を有していても良いベンゾチアゾリル基、置換基を有していても良いベンゾオキサゾリル基、置換基を有していても良いチアジアゾリル基、置換基を有していても良いチアゾリル基のいずれかである請求項12記載の光学材料。
14. 一般式(1)において、Aが置換基を有していても良いベンゼン環、置換基を有していても良いフルオレン環のいずれかから選ばれる3価の炭素環式芳香族環である請求項10記載の光学材料。
15. 一般式(1)において、B¹～Bⁿが、それぞれ独立に、置換基を有していても良いフェニル基、置換基を有していても良いピリミジル基、置換基を有していても良いナフチル基、置換基を有していても良いチエニル基、置換基を有していても良いベンゾチアゾリル基、置換基を有していても良いベンゾオキサゾリル基、置換基を有していても良いチアジアゾリル基、置換基を有していても良いチアゾリル基のいずれかである請求項14記載の光学材料。
16. 一般式(1)において、Aが置換基を有していても良いベンゼン環、置換基を有していても良いビフェニル環のいずれかから選ばれる4価の炭素環式芳香族環である請求項10記載の光学材料。
17. 一般式(1)において、B¹～Bⁿが、それぞれ独立に、置換基を有していても良いフェニル基、置換基を有していても良いピリミジル基、置換基を有していても良いナフチル基、置換基を有していても良いチエニル基、置換基を有置いても良いベンゾチアゾリル基、置換基を有置いても良いベンゾオキサゾリル基、置換基を有置いても良いチアジアゾリル基、置換基を有置いても良いチアゾリル基のいずれかである請求項16記載の光学材料。
18. ポリマー光ファイバー材料である請求項1～17記載の光学材料。
19. 請求項18記載のポリマー光ファイバー材料からなる光学部品。

20. G I型ポリマー光ファイバーである請求項19記載の光学部品。

21. 一般式(1a)で表される芳香族スルフィド化合物。

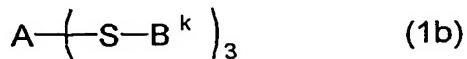


[式中、kは1~2の整数を表す。]

Aは、置換されていても良いベンゼン環、置換されていても良いナフタレン環、置換されていても良いフルオレン環、置換基を有していて良いビフェニル環、置換されていても良いチオフェン環、置換されていても良いチオフェン-1,1-ジオキシド環、置換されていても良いチオフェンチアシアゾール環、置換基を有していても良いチエノ[3,2-b]チオフェン環、置換基を有していても良いトリアジン環、置換基を有していても良いピリミジン環から選ばれる2価の炭素環式芳香族環または複素環式芳香族環を表し、

B¹、B²は、それぞれ独立に、置換されていても良いフェニル基、置換されていても良いピリミジル基、置換されていても良いナフチル基、置換されていても良いチエニル基、置換されていても良いベンゾチアゾリル基、置換されていても良いベンゾオキサゾリル基、置換されていても良いチアジアゾリル基、置換されていても良いチアゾリル基から選ばれる炭素環式芳香族基または複素環式芳香族基を表す。]

22. 一般式(1b)で表される芳香族スルフィド化合物。



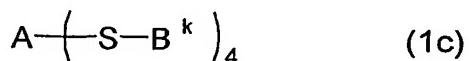
[式中、kは1~3の整数を表す。]

Aは、置換されていても良いベンゼン環、置換されていても良いフルオレン環、置換されていても良いチオフェン環、置換されていても良いトリアジン環、置換されていても良いピリミジン環から選ばれる3価の炭素環式芳香族環または複素環式芳香族環を表し、

B¹、B²、B³は、それぞれ独立に、置換されていても良いフェニル基、置換されていても良いピリミジル基、置換されていても良いナフチル基、置換されていても良いチエニル基、置換されていても良いベンゾチアゾリル基、置

換されていても良いベンゾオキサゾリル基、置換されていても良いチアジアゾリル基、置換されていても良いチアゾリル基から選ばれる炭素環式芳香族基または複素環式芳香族基を表す。]

23. 一般式(1c)で表される芳香族スルフィド化合物。



[式中、 k は1～4の整数を表す。

Aは、置換されていても良いベンゼン環、置換されていても良いビフェニル環、置換されていても良いチオフェン環、置換されていても良いチエノ[3,2-b]チオフェン環から選ばれる炭素環式芳香族環または複素環式芳香族環を表し、

B^1 、 B^2 、 B^3 、 B^4 は、それぞれ独立に、置換されていても良いフェニル基、置換されていても良いピリミジル基、置換されていても良いナフチル基、置換されていても良いチエニル基、置換されていても良いベンゾチアゾリル基、置換されていても良いベンゾオキサゾリル基、置換されていても良いチアジアゾリル基、置換されていても良いチアゾリル基から選ばれる炭素環式芳香族基または複素環式芳香族基を表す。]

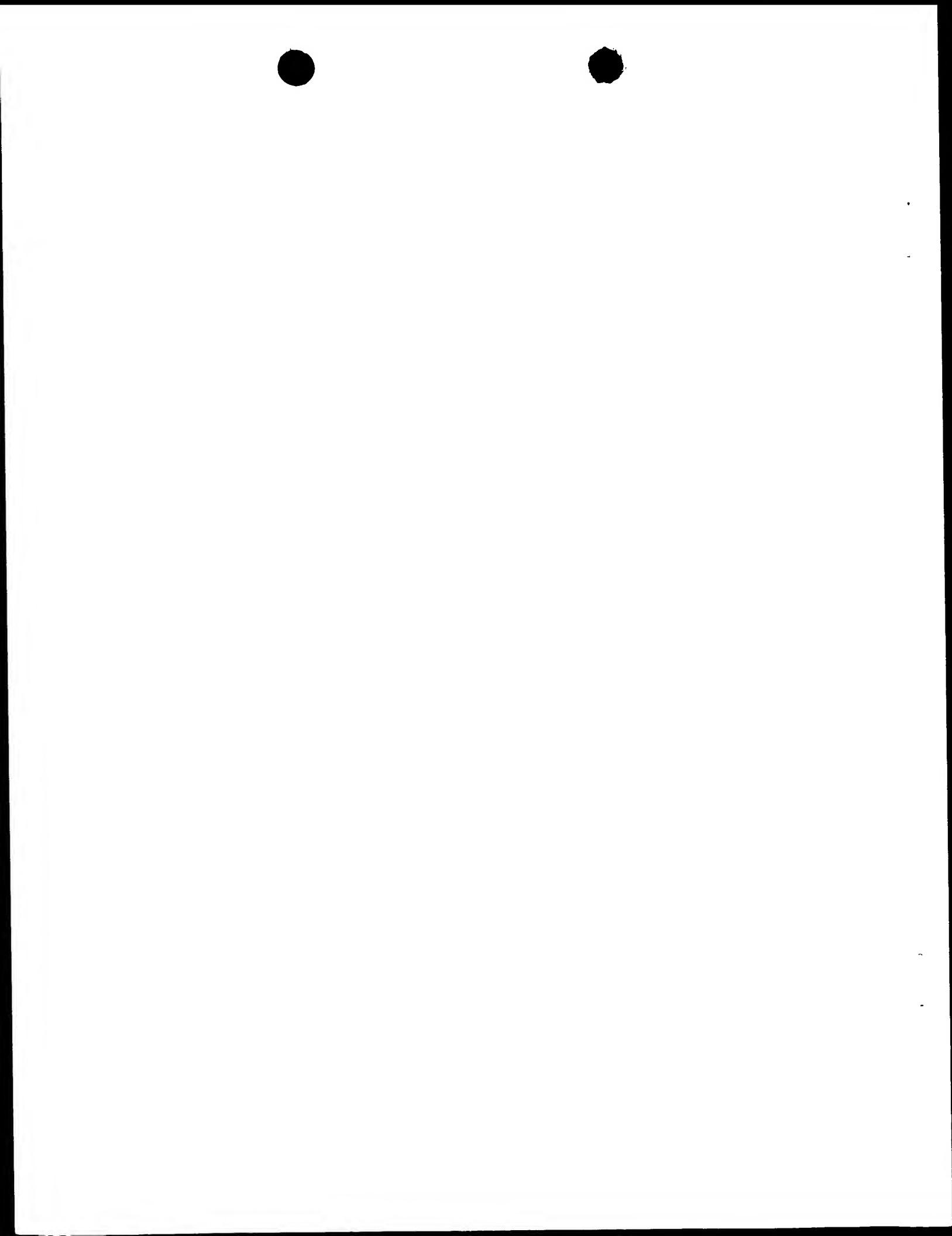


図1

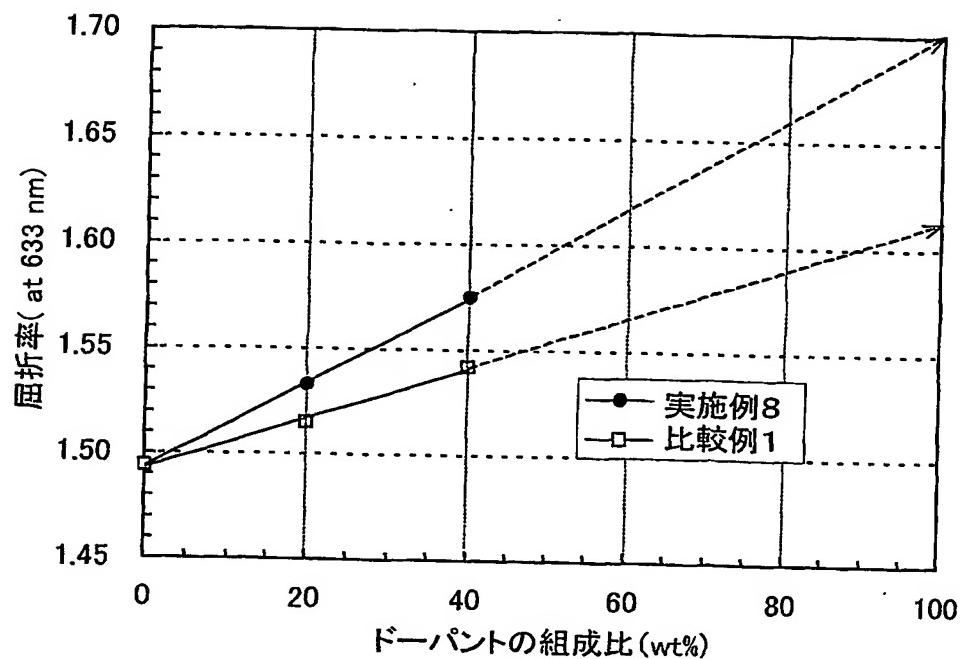
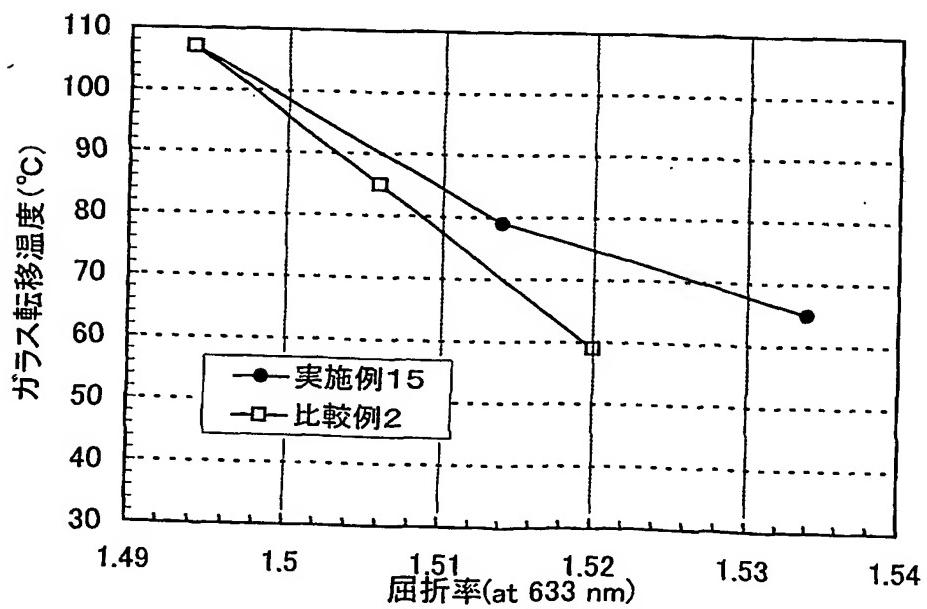
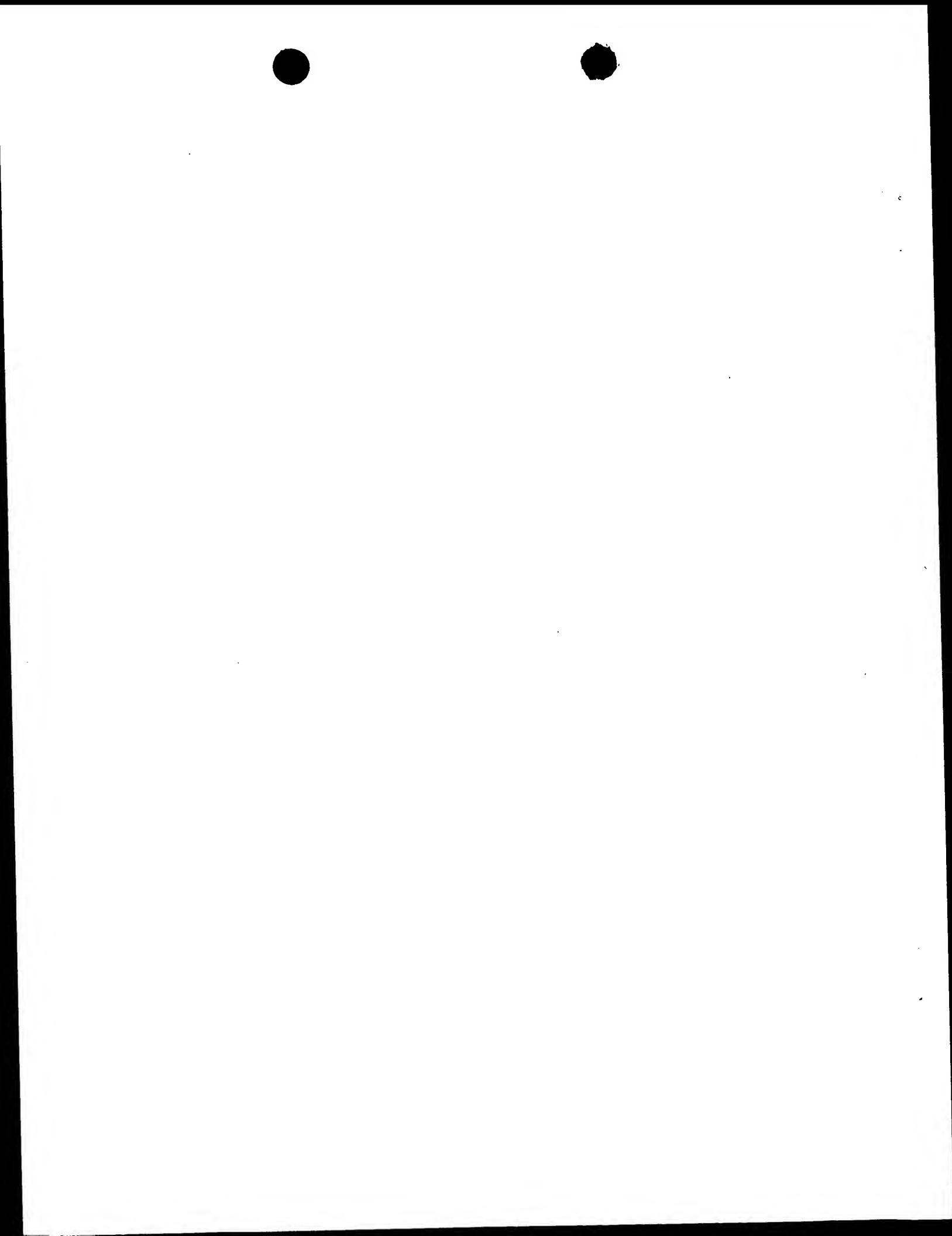


図2





INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04491

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G02B1/04, 6/00, C07C321/24, 323/09, C07D239/38,
 263/58, 333/34, 277/74, 285/12, 277/36, 417/14, 409/14, 413/4,
 333/408, 513/04, 251/16, 403/14, 307/64, 405/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G02B1/04, 6/00, C07C321/24, 323/09, C07D239/38,
 263/58, 333/34, 277/74, 285/12, 277/36, 417/14, 409/14, 413/04,
 333/48, 513/04, 251/16, 403/14, 307/64, 405/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
 Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001
 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 907088 A2 (Asahi Glass Company Ltd.), 07 April, 1999 (07.04.99), Full text & JP 11-167030 A, Full text & CN 1213677 A & CA 2249161 A & KR 99036773 A & US 6166125 A & TW 394859 A	1-3, 18-20

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
21 August, 2001 (21.08.01)Date of mailing of the international search report
04 September, 2001 (04.09.01)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04491

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

See the extra sheet.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.

2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.

3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Claims 1-3 and 18-20

Remark on Protest The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/04491

Continuation of A of second sheet

C07D495/04, 417/12, 409/12, 413/12, C08J5/00

//(C07D513/04, 285:04, 333:06) (C07D495/04, 333:06), C08L101:00

Continuation of B of second sheet

C07D495/04, 417/12, 409/12, 413/12, C08J5/00

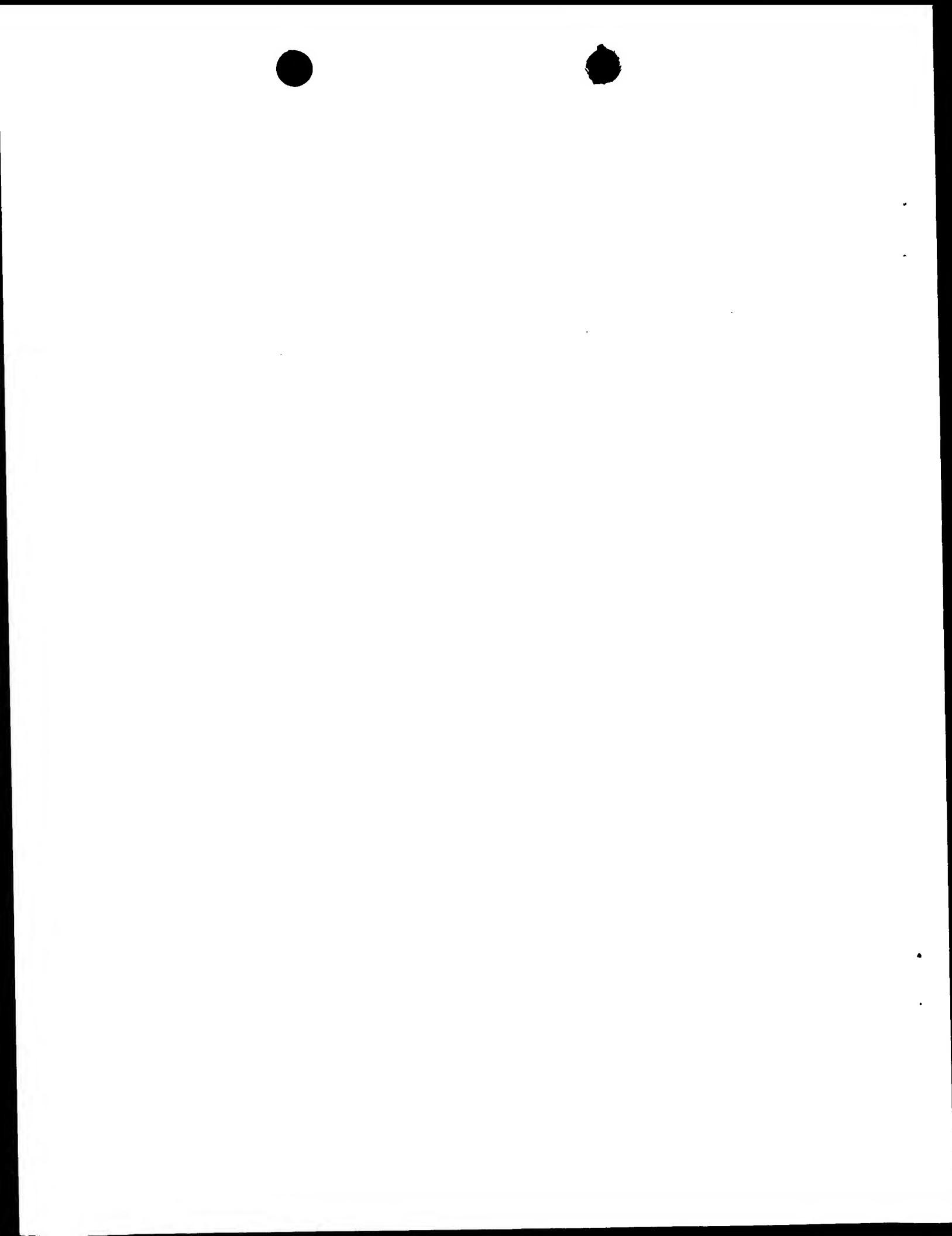
//(C07D513/04, 285:04, 333:06) (C07D495/04, 333:06), C08L101:00

Continuation of Box No.II of continuation of first sheet (1)

The aromatic sulfide compound represented by the general formula (1) and the incorporation thereof in an optical material, which are disclosed in claims 1, 2, and 10, are a conventionally known technical matter as described in JP, 11-167030, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 22 June, 1999 (22.06.99). This technical matter cannot hence be said to be a special technical feature.

Consequently, the subject matters of claims 3, 4, 5, 6, 8, 11, 12, 14, 16, 21, 22, and 23, which are linked to each other so as to have the technical matter as a common part, do not have a matter common thereto which can be regarded as a special technical feature in the sense of Rule 13.2 of the Regulations under the PCT.

Therefore, the number of inventions disclosed in the claims is 12, i.e., claims 1-3 and 18-20, claim 4, claim 5, claims 6 and 7, claims 8 and 9, claims 10 and 11, claims 12 and 13, claims 14 and 15, claims 16 and 17, claim 21, claim 22, and claim 23.



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' G02B1/04, 6/00, C07C321/24, 323/09, C07D239/38,
 263/58, 333/34, 277/74, 285/12, 277/36, 417/14, 409/14,
 413/4, 333/408, 513/04, 251/16, 403/14, 307/64, 405/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' G02B1/04, 6/00, C07C321/24, 323/09, C07D239/38,
 263/58, 333/34, 277/74, 285/12, 277/36, 417/14, 409/14,
 413/04, 333/48, 513/04, 251/16, 403/14, 307/64, 405/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 907088 A2 (Asahi Glass Company Ltd.) 7. 4月. 1999 (07. 04. 99) 全文 &JP 11-167030 A, 全文 &CN 1213677 A &CA 2249161 A &KR 99036773 A &US 6166125 A &TW 394859 A	1-3, 18-20

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
- 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
- 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
- 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
- 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
- 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
- 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
- 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 08. 01

国際調査報告の発送日

04.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

横井 康真



2V

9611

電話番号 03-3581-1101 内線 3271

第I欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT 17条(2)(a)) の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第II欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

特別ページ参照

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲 1 - 3、18-20

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかった。

第II欄の続き

請求の範囲1、2、10に記載された発明における、一般式(1)で表される芳香族スルフィド化合物及びそれを光学材料に含有する技術事項は、JP, 11-167030, A(旭硝子株式会社), 22.6月.1999(22.06.99)に記載されているように從来より知られた技術であるので、前記技術事項は、特別な技術的特徴とはいえない。

したがって、かかる技術事項を共通部として結びついている請求の範囲3、4、5、6、8、11、12、14、16、21、22、23に記載された発明は、その相互間に、PCT規則13.2の意味における特別な技術的特徴といえるような共通事項を有しない。

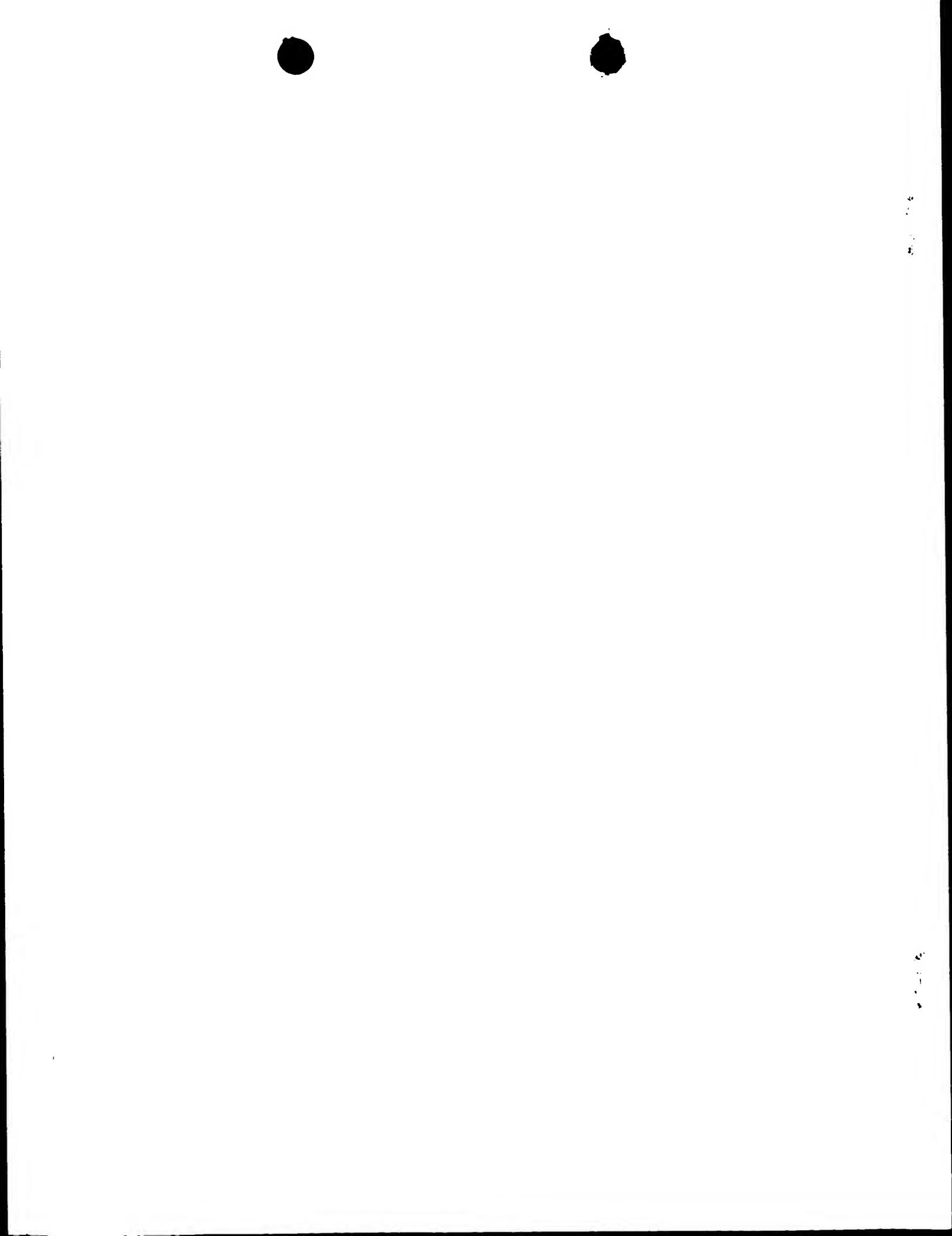
以上より、請求の範囲に記載されている発明の数は、請求の範囲1-3、18-20、請求の範囲4、請求の範囲5、請求の範囲6、7、請求の範囲8、9、請求の範囲10、11、請求の範囲12、13、請求の範囲14、15、請求の範囲16、17、請求の範囲21、請求の範囲22及び請求の範囲23、の12である。

第2ページA. 欄の続き

C07D495/04, 417/12, 409/12, 413/12, C08J5/00
//(C07D513/04, 285:04, 333:06) (C07D495/04, 33:06), C08L101:00

第2ページB. 欄の続き

C07D495/04, 417/12, 409/12, 413/12, C08J5/00
//(C07D513/04, 285:04, 333:06) (C07D495/04, 33:06), C08L101:00



国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
(PCT18条、PCT規則43、44)

出願人又は代理人 の書類記号 MC101P144A	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP01/04491	国際出願日 (日.月.年) 29.05.01	優先日 (日.月.年) 31.05.00	
出願人(氏名又は名称) 三井化学株式会社			

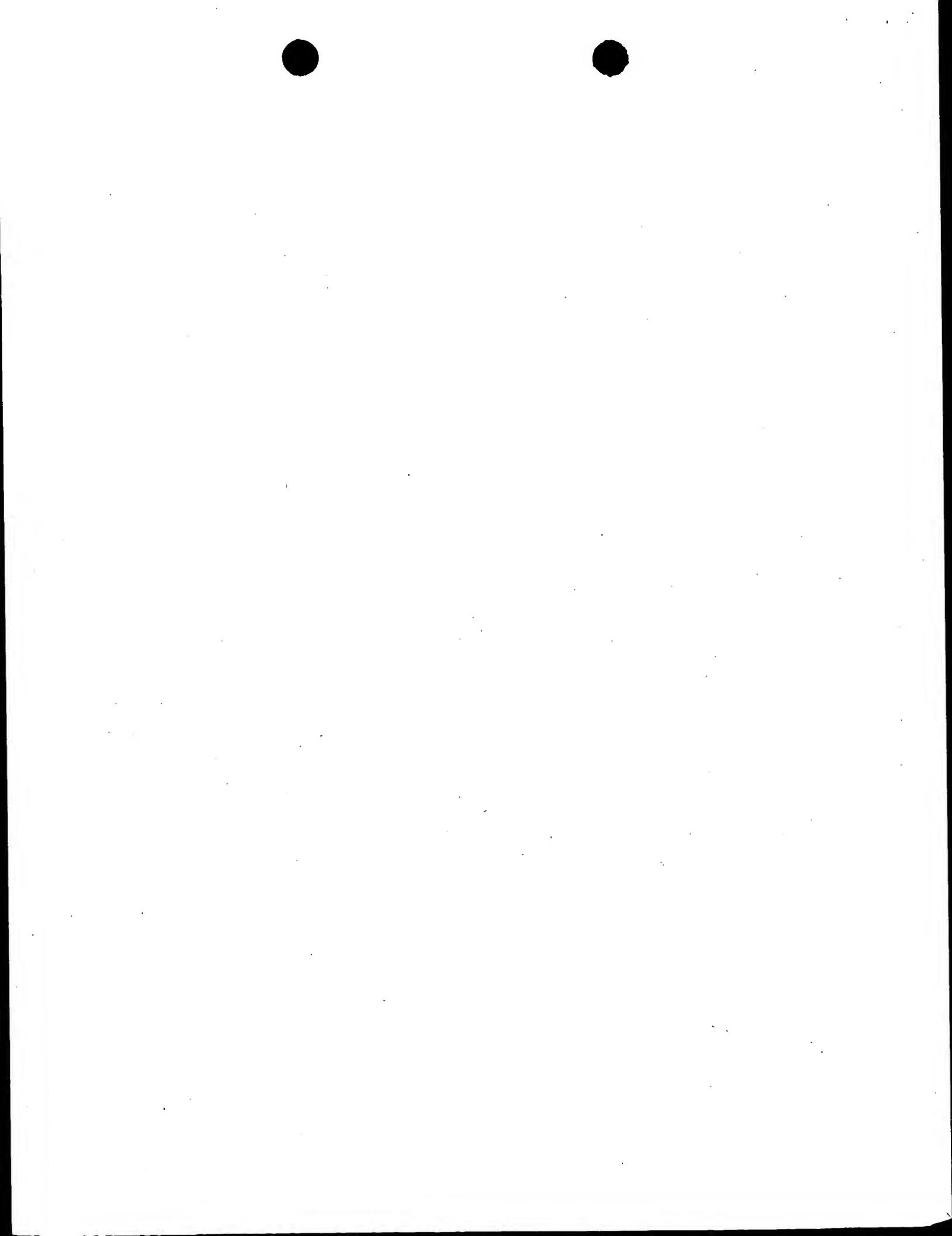
国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 4 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎
 - a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
 - b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
 この国際出願に含まれる書面による配列表
 この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
 出願後に提出した書面による配列表が、出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。
2. 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。
3. 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。
4. 発明の名称は 出願人が提出したものと承認する。
 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は 出願人が提出したものと承認する。
 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1ヶ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。
6. 要約書とともに公表される図は、
第 _____ 図とする。 出願人が示したとおりである. なし
 - 出願人は図を示さなかった。
 - 本図は発明の特徴を一層よく表している。



第一欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見（第1ページの2の続き）

法第8条第3項（PCT第17条(2)(a)）の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、
2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、
3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第二欄 発明の単一性が欠如しているときの意見（第1ページの3の続き）

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

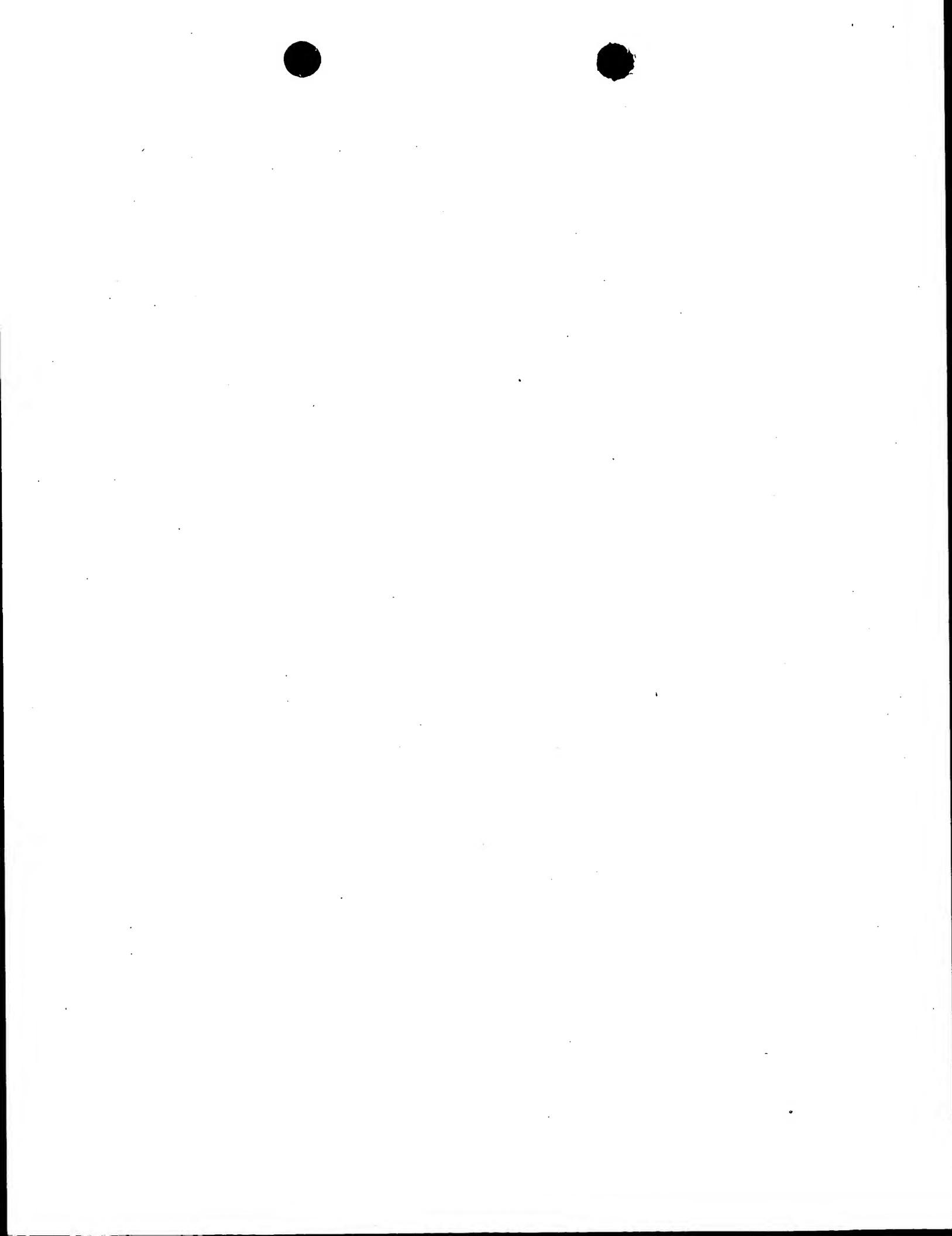
特別ページ参照

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかつた。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかつたので、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかつたので、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

請求の範囲 1-3、18-20

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあつた。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがなかつた。



A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' G 02 B 1/04, 6/00, C 07 C 32 1/24, 3 2 3/09, C 07 D 23 9/38,
2 6 3/58, 3 3 3/34, 2 7 7/74, 2 8 5/12, 2 7 7/36, 4 1 7/14, 4 0 9/14,
4 1 3/4, 3 3 3/408, 5 1 3/04, 2 5 1/16, 4 0 3/14, 3 0 7/64, 4 0 5/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

Int. Cl' G 02 B 1/04, 6/00, C 07 C 32 1/24, 3 2 3/09, C 07 D 23 9/38,
2 6 3/58, 3 3 3/34, 2 7 7/74, 2 8 5/12, 2 7 7/36, 4 1 7/14, 4 0 9/14,
4 1 3/04, 3 3 3/48, 5 1 3/04, 2 5 1/16, 4 0 3/14, 3 0 7/64, 4 0 5/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1926-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2001年
日本国登録実用新案公報	1994-2001年
日本国実用新案登録公報	1996-2001年

国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	EP 907088 A2 (Asahi Glass Company Ltd.) 7. 4月. 1999 (07. 04. 99) 全文 & JP 11-167030 A, 全文 & CN 1213677 A & CA 2249161 A & KR 99036773 A & US 6166125 A & TW 394859 A	1-3, 18-20

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 08. 01

国際調査報告の発送日

04.09.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

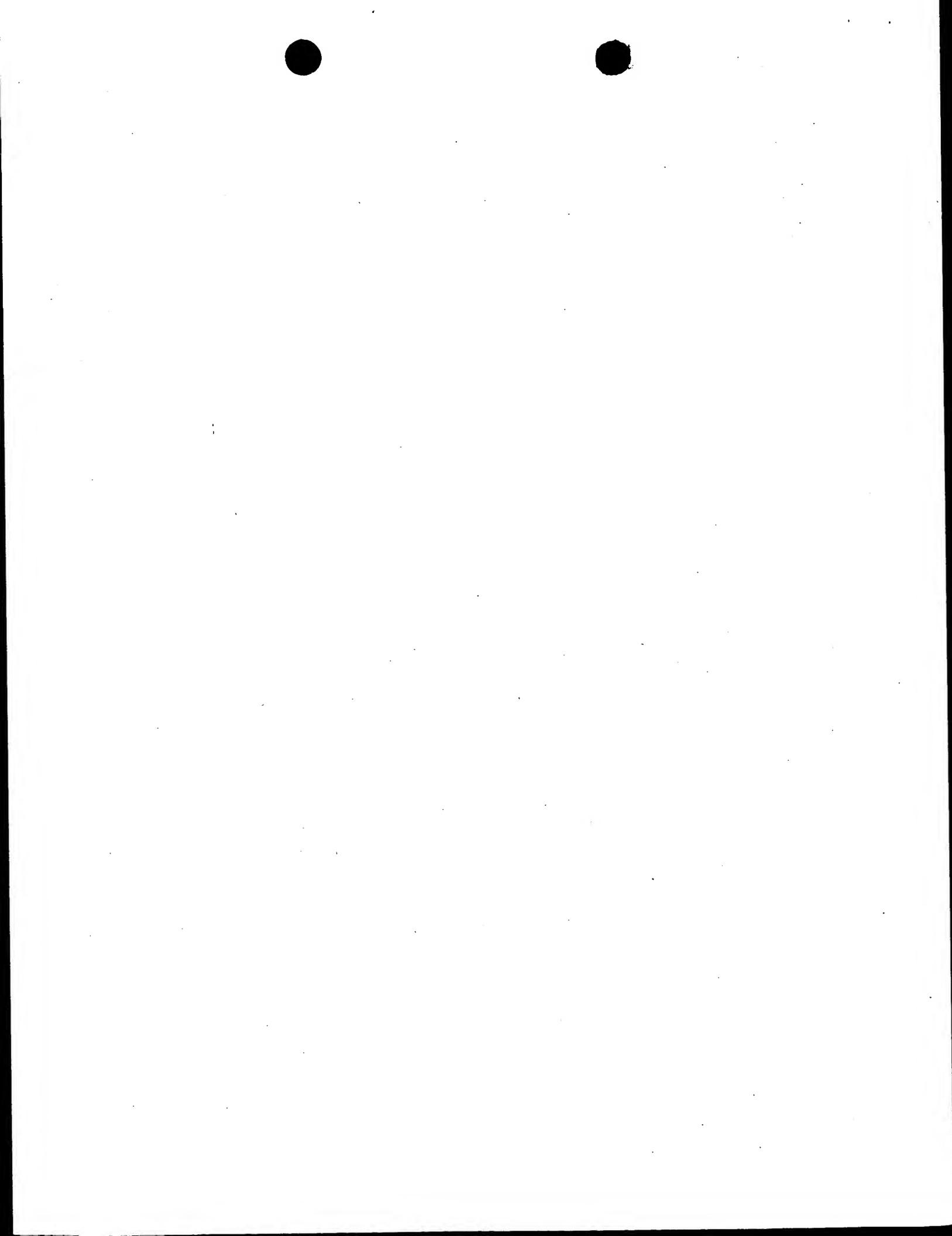
特許庁審査官(権限のある職員)

横井 康真

2V 9611



電話番号 03-3581-1101 内線 3271



第II欄の続き

請求の範囲1、2、10に記載された発明における、一般式(1)で表される芳香族スルフィド化合物及びそれを光学材料に含有する技術事項は、JP, 11-167030, A(旭硝子株式会社), 22. 6月. 1999 (22. 06. 99) に記載されているように從来より知られた技術であるので、前記技術事項は、特別な技術的特徴とはいえない。

したがって、かかる技術事項を共通部として結びついている請求の範囲3、4、5、6、8、11、12、14、16、21、22、23に記載された発明は、その相互間に、PCT規則13. 2の意味における特別な技術的特徴といえるような共通事項を有しない。

以上より、請求の範囲に記載されている発明の数は、請求の範囲1-3、18-20、請求の範囲4、請求の範囲5、請求の範囲6、7、請求の範囲8、9、請求の範囲10、11、請求の範囲12、13、請求の範囲14、15、請求の範囲16、17、請求の範囲21、請求の範囲22及び請求の範囲23、の12である。

第2ページA. 欄の続き

C07D495/04, 417/12, 409/12, 413/12, C08J5/00
//(C07D513/04, 285:04, 333:06) (C07D495/04, 333:06), C08L101:00

第2ページB. 欄の続き

C07D495/04, 417/12, 409/12, 413/12, C08J5/00
//(C07D513/04, 285:04, 333:06) (C07D495/04, 333:06), C08L101:00

